Ueber innerkomplexe Verbindungen des drei- und fünfwertigen Antimons

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen Philosophischen Fakultät

an der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

Von

Walter Bulgrin

aus Königsberg i. Nm.

Tag der Promotion: 21. Dezember 1926

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29.

Gedruckt mit Genehmigung

der

Philosophischen Fakultät der Universität Berlin.

Referenten: Prof. Dr. A. Rosenheim
Prof. Dr. Stock

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0173

Theoretischer Teil.

Zu den am längsten bekannten und wegen ihrer pharmazeutischen Wirksamkeit schon frühzeitig geschätzten chemischen Verbindungen gehört der Brechweinstein. Seit mehreren Jahrhunderten wurde er für Heilzwecke verwendet und deswegen von vielen Chemikern eingehend untersucht. Die Analysen der damaligen Produkte zeigten jedoch sehr abweichende Ergebnisse. Um die Wende des 18. und 19. Jahrhunderts sind die ersten chemischen Untersuchungen des Brechweinsteins ausgeführt. Thenard,[1] Barruel,[2] Drapiez[3] und Göbel[4] haben ihn getrennt voneinander analysiert. Allein die für den Gehalt an Kali gefundenen Werte, die hier kurz angeführt seien, nämlich

nach Göbel 9,8%,
nach Thenard 15,5—20%,
nach Drapiez 25%,

sind derartig verschieden, daß sie zu einer Aufklärung über die Zusammensetzung des Salzes nicht führen konnten.

Aber schon die nächsten Untersuchungen erbrachten eine verhältnismäßig klare Auffassung des Brechweinsteins. F. Ph. Dulk[5] stellte in Uebereinstimmung mit Wallquist und Berzelius fest, daß nach seiner Ansicht hier ein Doppelsalz mit zwei Säuren vorliegt. Er bezeichnet den Brechweinstein als „ein basisch, weinsteinsaures Antimonoxyd, welches mit weinsteinsaurem Kali zu einem löslichen Salze verbunden ist". Auch R. Brands,[6] Chr. Wardenburg[7] und R. Phillipps[8]

1. Thenard: A. de Chim XLI. 38.
2. Barruel: Journal de pharm. 1808.
3. Drapiez: A. générales des sciences phys. II. 215.
4. Göbel: Brands Archiv III. 340.
5. Dulk: A. 2, S. 67 (1832).
6. Brands, Wardenburg: A. 2, S. 71.
7. Phillipps: Ann. of Philos. New Series IX. 375.
8. Péligot: Ann. Chim. Phys. 3. 20. 289. J. pr. Chem. 41. 381.

fanden bei ihren Untersuchungen mit F. Ph. Dulk übereinstimmende Werte und schlossen sich seiner Ansicht an.

Die Reaktionen des Brechweinsteins, die von denen der gewöhnlichen Verbindungen des Antimons abweichen, haben die Chemiker auch vielfach beschäftigt. Péligot[9] glaubte dies Verhalten dadurch zu erklären, daß er im Brechweinstein eine Antimon-Sauerstoff-Gruppe

$$— SbO$$

annahm, die er als Antimonyl-Gruppe bezeichnete und ihn demgemäß durch folgende Formel ausdrückte:

$$\begin{array}{l} COOK \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COO(SbO) \end{array} \cdot {}^1/_2H_2O$$

Diese Formel, nach der der Brechweinstein als Kaliumantimonyltartrat zu bezeichnen ist, ist allgemein bis auf den heutigen Tag beibehalten worden. Trotzdem hat diese Bezeichnung zahlreichen Chemikern, die weitere Untersuchungen zur Aufklärung seiner Struktur ausführten, nicht genügt.

F. W. Clarke und H. Stallo erkennen nicht an, daß das —SbO— Radikal die „Rolle der Base" im Brechweinstein spielt und wollen beweisen, daß derselbe ein Derivat der „antimonigen Säure", ein Salz der „Tartrantimonigen-Säure" sei. Sie stellen zu diesem Zwecke das Barium-Salz, den Bariumbrechweinstein her und gewinnen aus diesem durch Schwefelsäure eine Lösung der freien Säure, die beim Einengen sich unter Abscheidung der freien „orthoantimonigen Säure"

$$Sb(OH)_3$$

zersetzt. Dieser Befund stützt nach Ansicht obiger Autoren ihre Annahme, und sie formulieren danach:

$$\begin{array}{lll} —OH & = C_4H_4O_6 & = C_4H_4O_6 \\ Sb—OH & Sb & Sb \\ —OH & —OH & —OK \end{array}$$

9. Clarke u. Stallo: B. 13. 1787.

Hieraus ergaben sich dann für Péligots „übersaures Antimontartrat"

I. $$C_4H_4O_6 \begin{cases} H \\ SbO \end{cases} \cdot C_4H_6O_6$$

und den von Knapp hergestellten sauren Brechweinstein

II. $$C_4H_4K\ (SbO)O_6 \cdot C_4H_6O_6$$

folgende neue Formeln:

I. $\begin{matrix} & -C_4H_5O_6 \\ Sb & -C_4H_5O_6 \\ & -OH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} & -C_4H_5O_6 \\ Sb & -C_4H_5O_6 \\ & -OK \end{matrix}$

In späteren Untersuchungen Clarkes[10] mit Ch. L. Evans wird dann für den Brechweinstein die dimere Formel aufgestellt:

$$\begin{matrix} & Sb - C_4H_4O_6 - K \\ O & \quad\quad O \\ & Sb - C_4H_4O_6 - K \end{matrix}$$

Dieselbe fand großen Anklang und Warder[11] sowie Kahlenberg,[12] welcher den Brechweinstein physikalisch-chemisch des öfteren untersuchte, neigten dieser, auch in manchen Lehrbüchern, anzutreffenden Formel zu.

Zahlreiche neuere Arbeiten, besonders solche physikalisch-chemischer Natur, haben nun aber gezeigt, daß viele weinsaure Metallsalze, wie speziell die Alkali-Bleitartrate,[13] oder das in der Fehlingschen Lösung enthaltene Kupfer-Alkalitartrat[14] und endlich Verbingungen der Tartrate mit Molybdänsäure,[15] Wolframsäure[16] und Urantrioxyd[17] völlig die Eigenschaften von Komplexsalzen besitzen, die nach unserer heutigen Klassifikation zu den inneren Komplexsalzen gehören. In ihnen sind nicht nur die Wasserstoffatome der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt, sondern auch die Hyroxylgruppen des Weinsäuremoleküls sub-

10. Clarke u. Evans: B. 16, 2, 2379 (1883).
11. Warder: B. 17. Ref. 105.
12. Kahlenberg: Ph. Ch. 17. 604.
13. Kahlenberg: Ph. Ch. 17. 579. Bullnheimer: J. 32. 2347.
14. Hädrich: Ph. Ch. 12. 494—496. Ph. Ch. 17. 603.
15. Gernez: C. r. 104, 105, 106, 108.
16. Rosenheim u. Itzig: B. 33, 707.
17. Walden: B. 30. 2889. Rimbach: Ph. Ch. 44. 467.

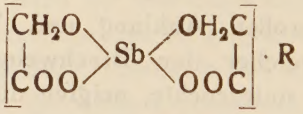
stituiert, oder wenigstens durch Nebenvalenz gebunden. Eine analoge Konstitutionsauffassung für die Antimontartrate erscheint mehr als wahrscheinlich. Hiernach würden diese Verbindungen im komplexen Anion kein Antimonsauerstoffradikal, weder das Antimonylradikal noch ein Orthoantimonitradikal enthalten, sondern innerkomplexe Tartrate des dreiwertigen Antimons sein. Die Konstitution des Anions

$$[Sb\,C_4H_2O_6]$$

wäre durch Analyse und Untersuchung der Entwässerungskurven der Salze zu ergründen.

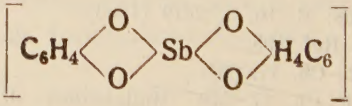
Die nachfolgende Arbeit beschäftigt sich zunächst mit dieser Frage. Eine Stütze fand diese Anschauung nun darin, daß sich zeigen ließ, daß andere Oxycarbonsäuren und Phenole ganz analoge Verbindungen mit dem dreiwertigen Antimon ergeben, bei denen eine andere Erklärung, als derjenigen eines inneren Komplexsalzes, ausgeschlossen ist.

Die einfachste Oxycarbonsäure, die Glykolsäure, bildet wohlcharakterisierte Salze der Formel:



Sie sind zum großen Teil wasserfrei, so daß ein Mehrgehalt an Sauerstoff in einer etwa vorhandenen —SbO-Gruppe, wie sie in der alten Brechweinstein-Formel angenommen wird, die analytischen Resultate sehr beeinflussen würde. Die Analysen dieser Verbindungen gaben eindeutige Werte, die diesen Sauerstoffgehalt ausschlossen.

Ganz analog verhalten sich Verbindungen mit den Polyphenolen, speziell dem Brenzkatechin, das, wie die neueren Arbeiten gezeigt haben, in ganz hervorragendem Maße geeignet ist, innere Komplexsalze zu bilden. Auch hier wurden Verbindungen dieser Zusammensetzung



erhalten, die den oben geschilderten vollständig entsprechen.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen ermöglichte sich eine Reihe von Beobachtungen zur Klärung der Frage, welche

organischen Stoffe geeignet sind, mit dem dreiwertigen Antimon innere Komplexsalze zu bilden, und es zeigte sich, daß ihre Zahl begrenzt ist, durch den nur sehr schwach positiven, fast amphoteren Charakter dieses Metalls. Während Weinsäure durch die Anhäufung der im Moleküle benachbart liegenden Hydroxylgruppen reagiert, reagiert die Aepfelsäure nicht; während Glykolsäure wohlcharakterisierte Salze bildet, tritt Salicylsäure nicht in Reaktion; während Brenzkatechin ein außerordentlich guter Innerkomplexsalzbildner ist, ist mit dem Pyrogallol nur ein basisches Salz erhalten, jedoch geht Homobrenzkatechin wieder Verbindungen ein. Diese Tatsachen gewinnen noch an Interesse, wenn man die Verbindungen des Antimons einerseits vergleicht, mit denen des etwas weniger negativen Wismuts, und andererseits mit denen des stärker negativen dreiwertigen Arsens. Bei ersterem reagieren stärker saure organische Komponenten unter Bildung innerer Komplexsalze, bei letzterem nicht. Weiterhin zeigte sich, daß an allen dargestellten innerkomplexen Salzen des dreiwertigen Antimons, dasselbe im komplexen Jon stets die Koordinationszahl 4 zeigt, die auch der Zusammensetzung der bekannten Doppelhalogen-Verbindungen des dreiwertigen Antimons, die sich meistens vom Anion

$$[SbCl_4]'$$

ableiten, entspricht.

Nach diesen Beobachtungen drängt sich die Frage auf, ob auch das fünfwertige Antimon als Zentralatom innerkomplexer Ionen fungiere, und wie dieselben konstituiert seien. Auch hier liegt eine, wenn auch viel weniger umfangreiche Literatur vor, die jedoch von diesem Standpunkte aus noch nie diskutiert worden ist.

Es ist vor längeren Jahren beobachtet worden, daß das Antimonpentachlorid mit zahlreichen organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen primäre Additionsverbindungen bildet, und es besteht ein Zusammenhang zwischen der Konstitution der organischen Körper und dieser Bildungsfähigkeit organischer Additionsverbindungen.

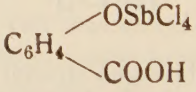
Besonders ist dies bei den Oxysäuren der Fall, deren große Reaktionsfähigkeit in bezug auf ihre Hydroxylgruppen schon seit langem bekannt ist. Aber auch Nitroverbindungen, Aldehyde, Ketone usw. bilden primär solche Molekularverbindungen. Sie

sind in großer Zahl von A. Rosenheim[18] und seinen Mitarbeitern hergestellt worden. Diese Eigenschaft derartige Verbindungen zu bilden, ist durchaus nicht eine spezifische des Antimonpentachlorids, sondern sie finden sich auch bei zahlreichen anderen anorganischen Chloriden z. B. des Phosphors, Eisens, Aluminiums, des zweiwertigen und vierwertigen Zinns usw. Speziell mit dem Phosphorpentachlorid und der Salicylsäure haben Anschütz,[19] Emery und Moore solche Verbindungen hergestellt, während Bischoff[20] und Walden Untersuchungen über entsprechende Verbindungen des Phosphorpentachlorids mit Glykolsäure, Milchsäure und anderen Oxysäuren durchführten.

Bei Einwirkung höherer Temperaturen auf die zuerst sich bildenden Molekularverbindungen entstehen in vielen Fällen unter Austritt von Halogenwasserstoffsäure, atomistische Verbindungen. Derartige Reaktionen sind verfolgt worden von A. Rosenheim[21] und Loewenstamm bei der Weinsäure und der Salicylsäure. Sie isolierten u. a. eine „Bitetrachlorantimon-Weinsäure"

$$[(CHO \cdot SbCl_4)_2 \cdot (COOH)_2]$$

und eine „Tetrachlorantimon-Salicylsäure",



welch letztere ausgezeichnet kristallisierte, wohlcharakterisierte schöne Salze bildete, und deren Konstitution nach der Darstellung der Entdecker ganz den damaligen Anschauungen über die Konstitution des Brechweinsteins entsprach.

Faßt man diese Verbindung aber, entsprechend den oben angeführten Resultaten über die Konstitution der inneren Komplexsalze des dreiwertigen Antimons, auch als inneres Komplexsalz auf, und bedenkt man, daß das fünfwertige Antimon, wie auch hier die Zusammensetzung der Doppelchloride[22] beweist,

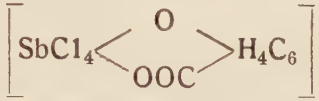
---

18. Rosenheim: B. 34, S. 3378; B. 35, S. 1115; B. 36, S. 1833; B. 37, S. 3662.
19. Anschütz, Emmery u. Moore: A. 228. 308. A. 239. 101/315.
20. Bischoff u. Walden: A. 279. 45.
21. Rosenheim u. Loewenstamm: B. 35. 1122.
22. Weinland u. Schmidt: Z. a. Ch. 44. 37.

die Koordinationszahl 6 besitzt, so wäre diese Verbindung richtiger aufzufassen als eine Antimon(V)— Chlorwasserstoffsäure der Zusammensetzung

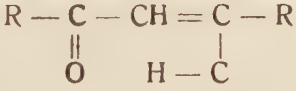
$$[SbCl_6] \cdot H$$

in der zwei Chloratome koordinativ durch den Salicylsäurerest ersetzt sind:

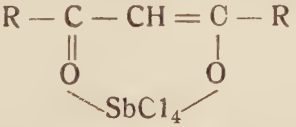


Ganz analog wie Salicylsäure verhalten sich nun 1,3-Diketone, wie Acetylaceton, Benzoylaceton, sowie der Acetessigester, und die hier beschriebenen Verbindungen unterscheiden sich von der Antimonsalicylsäure dadurch, daß der Salicylatorest hier ersetzt ist durch das Diketoradikal, daß also an Stelle der starken Säure hier ein schwach sauer reagierendes Diketon tritt. Infolgedessen können die hierbei entstehenden Verbindungen nicht mehr Säuren sein, sondern sie sind elektrisch neutrale, nicht dissoziierende Körper.

Die 1,3-Diketone müssen in diesen Verbindungen in der Enol-Form



auftreten, denn nur in dieser Form besitzen sie ein Hydroxylwasserstoffatom, welches durch einen einwertigen Rest als Hauptvalenz ersetzt werden kann und ein Sauerstoffatom, das zur Nebenvalenzbildung neigt, so daß diesen Verbindungen des Antimonpentachlorids die allgemeine Formel



zukommt. Diese Ergebnisse führten folgerichtig zu der Untersuchung der Eigenschaften der Tribrenzkatechinantimonsäure, die Weinland[23] und Scholder zuerst hergestellt haben. Ueber die Konstitution dieser Säure und ihrer Salze sind die Meinungen geteilt. Außer Weinland und Scholder haben sich auch H. Reihlen,[24] A. Sapper und G. A. Kall mit der

23. Weinland u. Scholder: Z. a. Ch. 127. 343.
24. Reihlen, Sapper u. Kall: Z. a. Ch. 144. 218.

Zusammensetzung der Tribrenzkatechinantimonsäure befaßt, doch kommen beide Autoren zu verschiedenen Schlußfolgerungen.

Weinland betrachtet diese Säure als ein Derivat der Antimonsäure,

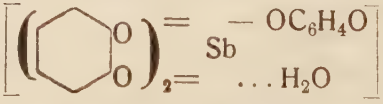
$$O \cdot Sb(OH)_3$$

in der die drei Hydroxylgruppen durch $—OC_6H_4 \cdot OH—$ Radikale ersetzt sind und formuliert demnach:

$$\left[\begin{array}{l} \cdot OO_6H_4 \cdot OH \\ O \cdot Sb \cdot OC_6H_4 \cdot OH \\ \cdot OC_6H_4 \cdot O \end{array}\right] \cdot H + 6aq.$$

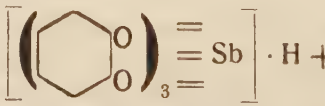
Nach ihm enthält also das Molekül ein dreiwertiges —SbO— Radikal.

Im Gegensatz hierzu und mit obigem beim dreiwertigen Antimon gemachten Erfahrungen übereinstimmend, nimmt H. Reihlen an, daß das Zentralatom des komplexen Anions fünfwertiges Antimon und nicht ein —SbO— Radikal sei, und er teilt diesem Zentralatom richtig die Koordinationszahl 6 zu. Da die Tribrenzkatechinantimonsäure und ihre Salze ein Mol Wasser konstitutiv gebunden enthalten, das, wie H. Reihlen meint, unter Umständen sogar durch Pyridin ersetzbar ist, so betrachtet er im komplexen Anion zwei Brenzkatechinreste zweizählig, einen einzählig und ein Mol Wasser in erster Sphäre als angelagert und kommt daher zur Konstitutionsformel:



$\cdot H + 6aq.$

Es erschien nun sehr viel wahrscheinlicher und der bei komplexen Anionen allgemein auftretenden Symmetrieverhältnisse halber glaubhafter, daß alle drei Brenzkatechinradikale zweizählig um das fünfwertige Antimon gelagert seien, und das etwa konstitutiv gebundene Wasser anders unterzubringen sei. Es würde sich dann für die Tribrenzkatechinantimonsäure folgende Formel ergeben:



$\cdot H + 7aq.$

Diese Annahme hätte eine Stütze darin gefunden, daß die Verbindungen der Säure und die Säure selbst in optische Iso-

mere sich spalten ließen. Eine Voraussetzung, die um so aussichtsvoller erschien, da es A. Rosenheim[25] und W. Plato mit Leichtigkeit gelungen ist, diese Spaltung für die ganz analoge Tribrenzkatechinarsensäure durchzuführen. Diese Isomerie beruht, wie hier kurz angeführt sei, auf der Molekularasymmetrie, die A. Werner zuerst bei den komplexen Triäthylendiaminmetallsalzen entdeckt hat.

Es wurden nun zahlreiche Versuche ausgeführt, um diese Spaltung bei den Tribrenzkatechinantimonaten zu bewerkstelligen. Aber überraschenderweise versagten alle Methoden, die bei den Tribrenzkatechinarsenaten erfolgreich waren, und es konnte auch keine Erklärung für diesen Mißerfolg gefunden werden.

Daß trotzdem die obige Voraussetzung über die Konstitution dieser Verbindung berechtigt ist, zeigen einige Versuche, die mit organischen Derivaten der Antimonsäure durchgeführt wurden.

Bei der Einwirkung von Brenzkatechin auf Phenylstibinsäure wurde eine gut charakterisierte Dibrenzkatechinatophenylstibinsäure und ein Pyridiniumsalz derselben erhalten, denen ohne weiteres die folgenden Konstitutionen zuzuschreiben sind:

$$\left[C_6H_5 \cdot Sb\begin{matrix}=O\\(C_6H_4O_2)_2\end{matrix}\right] \cdot H_2 + 4\,aq.$$

$$\left[C_6H_5 \cdot Sb\begin{matrix}=O\\(C_6H_4O_2)_2\end{matrix}\right] \cdot (HNC_5H_5)_2$$

Das fünfwertige Antimon enthält koordiniert einen Phenylrest, ein zweiwertiges, aber einzähliges Sauerstoffatom und zwei zweizählige Brenzkatechin-Radikale. Die Summe der Wertigkeiten der angelagerten Gruppen ist 7, die Wertigkeit des Zentralatoms 5, und demgemäß ist die Säure selbst zweibasisch, wie durch die Zusammensetzung des Pyridiniumsalzes erwiesen ist.

Experimenteller Teil.

I. Innerkomplexe Verbindungen des dreiwertigen Antimons.

a) Antimon-Tartrate.

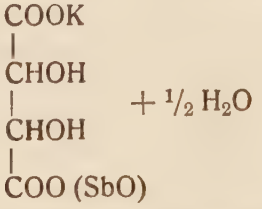
Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, gehören die Antimonyltartrate unzweifelhaft zu denjenigen Verbindungen, die

25. Rosenheim u. Plato: B. 58. 2000, 1925.

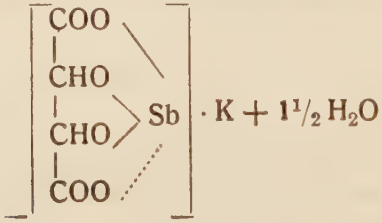
nach den heutigen Anschauungen als innerkomplexe Salze aufgefaßt werden müssen. Die Konstitution des Brechweinsteins, des am längsten bekannten Salzes dieser Reihe, ist schon vielfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Wie schon angeführt, wird er nach den Arbeiten von P é l i g o t[1] als Antimonylsalz des Radikals

$$[SbO]^+$$

aufgefaßt und demgemäß mit der Konstitutionsformel I



bezeichnet, die auch heutzutage noch meistens angewandt wird. Schon Clarke[2] und Stallo zweifelten an der Richtigkeit dieser Auffassung und glaubten in dem Brechweinstein das Kaliumsalz einer Antimonweinsäure und nicht ein solches einer Antimonylweinsäure zu erblicken. Es gelang ihnen jedoch nicht, diese ihre Ansicht endgültig zu beweisen. Will man eine solche Auffassung annehmen, so würde sich die Konstitutionsformel II



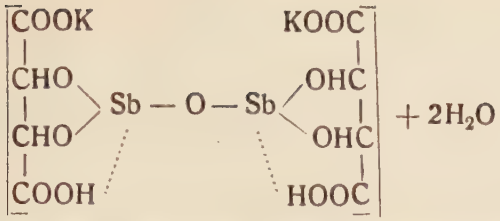
ergeben.

Eine Reihe von Erscheinungen, die weiter unten diskutiert werden, führten andere Autoren nun zu der Ansicht, daß die antimonweinsauren Salze von einer dimeren Formel sich ableiten müßten, eine Ansicht, die in der Polymerie des Antimontrioxyds nach der Formel

$$Sb_4O_6$$

eine Stütze fand. H a l e[3] kam auf Grund einer Reihe von Konstitutionswasserbestimmungen zu einer dimeren Formel III

1. Péligot: Ann. Chim. Phys. (3). 20. 289. J. pr. Ch. 41. 381.
2. Clarke u. Stallo: B. 13. 1787.
3. Hale: Am. Soc. 24. 847.



Die zahlreichen, jetzt bekannten innerkomplexen Metalltartrate, wie die oben angeführten Kupfer- und Bleiverbindungen usw., machten es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß auch diese Verbindungen als innerkomplexe Salze im Animon nicht den Antimonylrest, sondern ein zentrales Antimonatom enthielten. Da der Brechweinstein nach der alten Antimonylformel 1½ Mol Kristallwasser enthält, so konnten die drei angeführten Formeln sich nur durch den Konstitutionswassergehalt unterscheiden. Nach Formel I würde der Brechweinstein wie gesagt ½ Mol Kristallwasser enthalten, nach Formel II 1½ Mol und nach Formel III auf 1 Antimon berechnet 1 Mol Kristallwasser.

Um nun diese Möglichkeit zu prüfen, wurden an einigen ganz reinen Präparaten genaue Konstitutionswasserbestimmungen ausgeführt.

Zu bedenken ist hierbei, daß die Definition des Konstitutionswassers sehr relativ und von den individuellen Eigenschaften jedes Salzes abhängig ist. Es wurde hier als Kristallwasser nach einem Vorschlage von A. Rosenheim das Wasser bezeichnet, das aus der Verbindung entfernt werden kann, ohne daß eine analytisch nachweisbare Zersetzung eintritt.

1. Kaliumantimontartrat.

Durch Umkristallisieren wurde aus chemisch reinstem käuflichen Brechweinstein ein ganz reines Präparat hergestellt, das durch vorsichtiges Trocknen an der Luft, bevor eine sichtbare Verwitterung eingetreten war, von der Mutterlauge befreit und dann analysiert wurde. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

Antimon:[4]

angew. Subst.	Verbrauch an ccm Jodlösung	% Sb
0,2816 g	16,94 ccm	36,63 %
0,2507 g	15,06 ccm	36,58 %

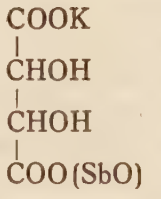
4. Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz in Wasser gelöst, mit $NaHCO_3$ alkalisch gemacht, und die Lösung mit Jod auf blau titriert.

Kalium:[5]

angew. Subst.	Gewicht des K_2SO_4	% K
2,4948 g	0,6419 g	11,54
3,7548 g	0,9607 g	11,48

Kohlenstoff:[6]

angew. Subst.	Gewicht an CO_2	% C
0,3910 g	0,2082 g	14,52
0,3172 g	0,1702 g	14,63

I.  $+ \frac{1}{2} H_2O$

Gesamtwerte:

	Berechnet:	Gefunden:	
K:	11,7 %	11,54 %	11,48 %
C:	14,37 %	14,52 %	14,63 %
Sb:	36,47 %	36,58 %	36,63 %

Molekular-Gewicht: 333,8.

Es ergibt sich also hieraus, daß der reine Brechweinstein die stets gefundene Zusammensetzung hat und nach obiger Formel I ½ Mol H_2O enthält.

Mit diesem Präparate wurden nun vorsichtige Entwässerungen in einem mit Heizflüssigkeit umgebenen Luftbade unter Durchleiten von Kohlensäure über die in einem Porzellanschiffchen erhitzte Substanz ausgeführt. Als Heizflüssigkeiten dienten Wasser, Toluol, Xylol und Anilin, so daß die Temperaturen des Bades 100°, 107°, 136° und 180° betrugen. Die Entwässerungen wurden jeweils bis zur Gewichtskonstanz des Salzes durchgeführt. Es wurden hierbei folgende, in der Tabelle zusammengestellte Ergebnisse erzielt, die graphisch in Kurve 1 (Wasser-

5. Nach Ausfällung des Antimons mit H_2S, wird das Filtrat eingedämpft und Kalium in einer Platinschale als Sulfat bestimmt.

6. Die Kohlenstoffbestimmungen wurden fast bei allen Salzen nach der Methode der nassen Verbrennung von Messinger mit Chrom-Schwefelsäure ausgeführt, da bei dem verhältnismäßig hohen Antimongehalt bessere Resultate erzielt wurden.

verlust/Zeitkurve) und Kurve 2 (Wasserverlust/Temperaturkurve) wiedergegeben sind.

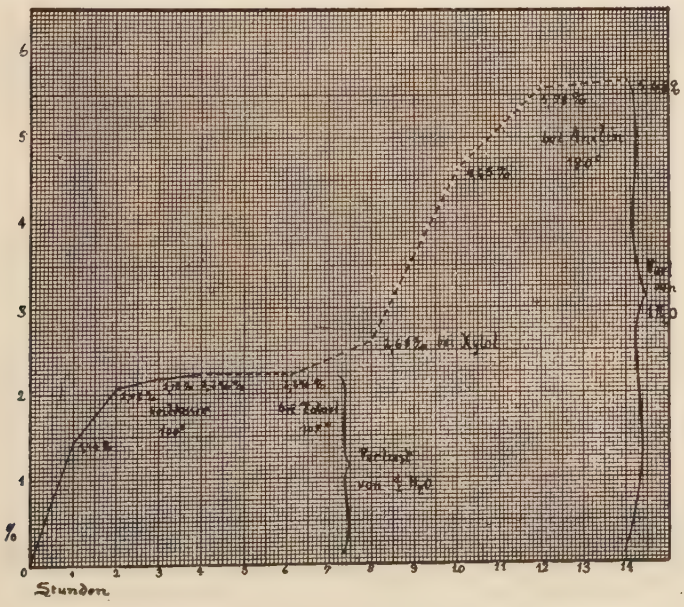
Entwässerungstabelle des Brechweinsteins.

Heizflüssigkeit	Temp.	Dauer der Entw.	Gewichtsverlust der Substanz	Prozentuale Gewichts-Abnahme	Wasserverlust
Wasser	100°	1. Std.	0,0063 g	1,443 %	$^1/_2H_2O$
„	100°	2. „	0,0091 g	2,085 %	
„	100°	3. „	0,0095 g	2,180 %	
„	100°	4. „	0,0098 g	2,246 %	
Toluol	107°	5. „	0,0098 g	2,246 %	$1H_2O$
„	107°	6. „			
Xylol	136°	7. „	0,0113 g	2,610 %	
„	136°	8. „			
Anilin	180°	9. „	0,0203 g	4,650 %	
„	180°	10. „			
„	180°	11. „	0,0243 g	5,580 %	
„	180°	12. „			
„	180°	13. „	0,0248 g	5,680 %	
„	180°	14. „			

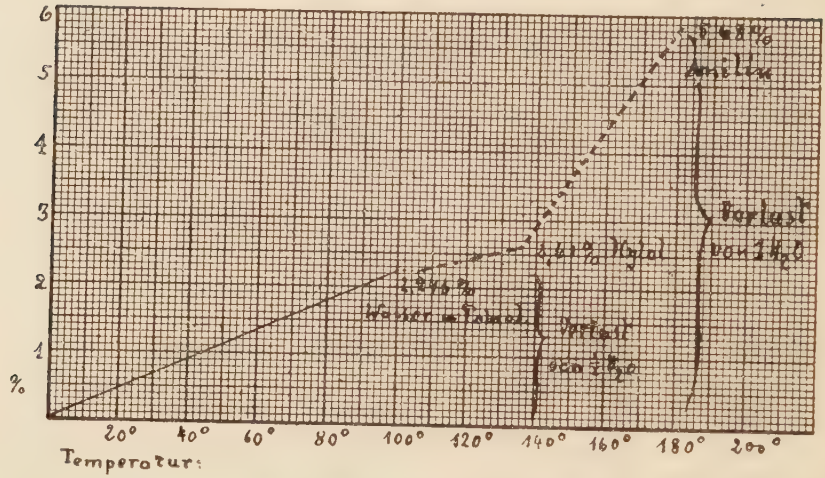
Der Verlust von 1 Mol Wasser berechnet sich zu 5,4 %

Entwässerungskurven des Brechweinsteins.

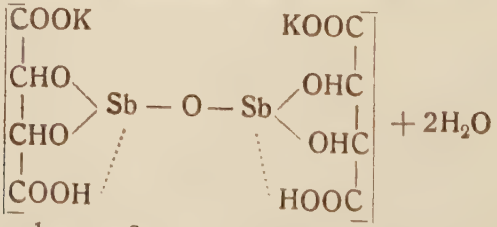
Kurve 1 (Wasserverlust-Zeitkurve).



Kurve 2 (Wasserverlust-Temperaturkurve).



Die Kurven zeigen deutlich, daß bei 100° bis 107° ½ Mol Wasser weggeht, was der Formel I entspricht. Bei 180° aber geht 1 Mol Wasser, berechnet auf 1 Atom Antimon, fort, ohne daß eine Zersetzung der Substanz eintritt, während über dieser Temperatur eine Zersetzung beginnt, die sich in der Unlöslichkeit des Rückstandes zeigt. Nach obiger Definition darf mithin 1 Mol Wasser als Kristallwasser und ½ Mol als Konstitutionswasser angesehen werden, was der Formel III entspricht. Der bei 180° verbleibende Rückstand wurde analysiert und seine Antimonbestimmung führte zu einem Ergebnis, das eine weitere Begründung für die Annahme der Formel III[7]



angesehen werden muß.

Analyse des bei 180° entwässerten Brechweinsteins.

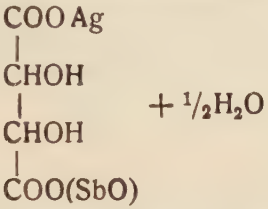
	Antimon:	
angew. Subst.	Verbrauch an ccm Jodlösung	% Sb
0,1151 g	7,28 ccm	38,51

7. Hale: Am. Soc. 24. 847.

	Berechnet:	Gebunden:
Sb:	38,4 % auf 1 H_2O Verlust für 1 Atom Antimon.	38,51 %

2. Silberantimon-Tartrate.

Neben Kaliumbrechweinstein wurde Silberbrechweinstein in ganz entsprechender Weise untersucht. Derselbe wurde dargestellt, indem eine Lösung von Kaliumbrechweinstein mit Silbernitratlösung umgesetzt wurde, wobei sich das Salz schön kristallisiert schnell ausschied. Es ist leicht und klar in Wasser löslich. Die Analyse der lufttrockenen Verbindung zeigte, daß dieselbe zum Unterschied von den Angaben von Dumas und Piria, die ihr 1 Mol Kristallwasser zuschreiben, ebenfalls auf 1 Atom Antimon berechnet, nach Konstitutionsformel I



nur ½ Mol desselben enthält. Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

Antimon:

angew. Subst.	Vebrauch an ccm Jodlösung	% Sb
0,4386 g	22,07 ccm	30,64
0,2929 g	14,64 ccm	30,44

Silber:[8]

angew. Subst.	Gewicht des Ag Cl.	% Ag
0,4386 g	0,1568 g	26,90
0,2929 g	0,1040 g	26,73

Kohlenstoff:

angew. Subst.	Gewicht an CO_2	% C
0,2254 g	0,0994 g	12,02
0,3288 g	0,1459 g	12,12

Molekular-Gewicht: 402,6.

8. Das Silber ist mit dem Antimon in der gleichen Lösung durch Fällen mit Chlor bestimmt worden. Das Chlorsilber wurde in einem porösen Porzellantigel aufgefangen und bei 108° bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet.

Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	30,30 %	30,44 %	30,64 %
Ag:	26,75 %	26,73 %	26,90 %
C:	11,96 %	12,12 %	12,02 %

Ganz wie beim Kaliumbrechweinstein wurden auch hier in analoger Weise die Entwässerungen vorgenommen, die in der nächsten Tabelle, sowie in den Kurven 3 und 4 wiedergegebenen Werte ergaben.

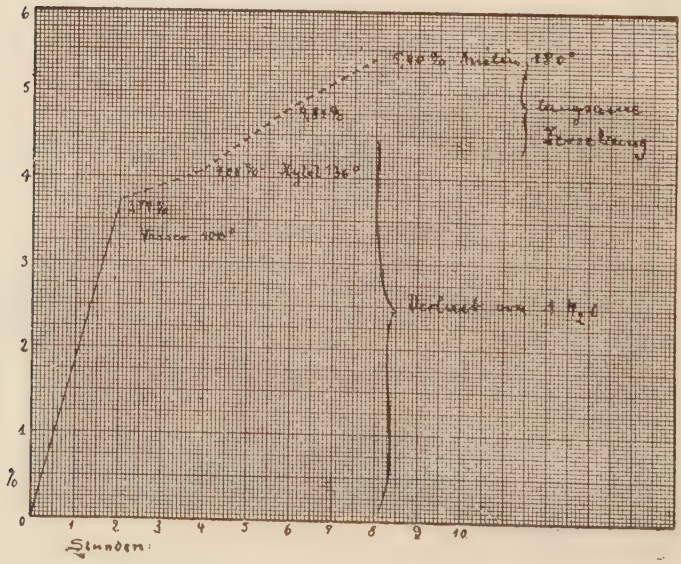
Entwässerungstabelle des Silberbrechweinsteins.

Heizflüssigkeit	Temp.	Dauer der Entw.	Gewichtsverlust der Substanz	Prozentuale Gewichtsabnahme	Wasserverlust
Wasser	100°	1. Std.	0,024 g	3,74 %	1 H_2O
„	100°	2. „			
Xylol	136°	3. u. 4. Std.	0,0262 g	4,08 %	
Anilin	180°	5. u. 6. „	0,0307 g	4,81 %	
„	180°	7. u. 8. „	0,0350 g	5,40 %	langsame Zersetzung

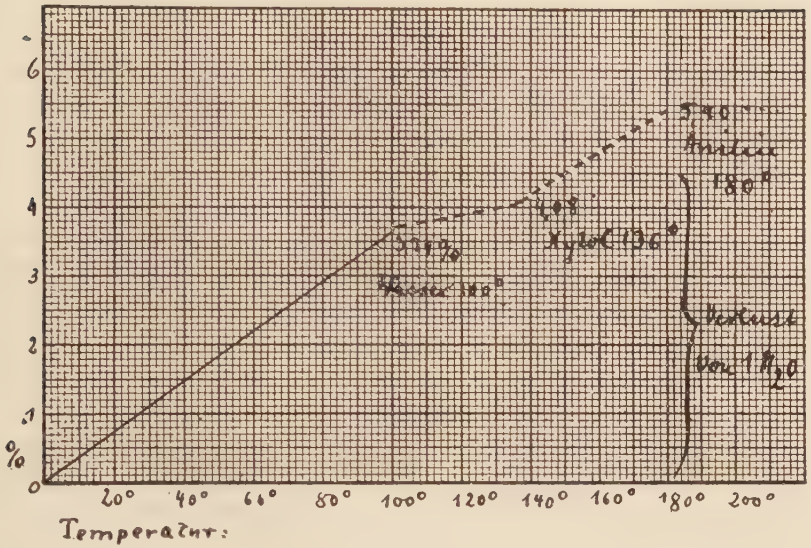
Der Verlust von 1 Mol Wasser berechnet sich zu 4,48 %.

Entwässerungskurven des Silberbrechweinsteins.

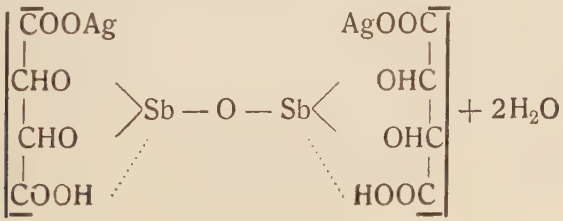
Kurve 3 (Wasserverlust-Zeitkurve)



Kurve 4 (Wasserverlust-Temperaturkurve).



Entsprechend der Zersetzlichkeit aller Silbersalze tritt hier schon früher eine Zersetzung ein als beim Kaliumsalz. Die Gewichtsabnahme bei 100°, die 3,74 % beträgt, während 1 Mol Wasser theoretisch gleich 4,48 % ist, zeigt, daß jedenfalls 1 Mol Kristallwasser und mithin ½ Mol Konstitutionswasser in der Verbindung vorhanden ist, was wiederum der Formel III



entspricht.

Die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen bestätigen somit die gemachte Voraussetzung, daß die Brechweinsteine ein komplex gebundenes Antimonatom enthielten, nicht, und sprechen für die obige Formel III. Gestützt wird dieses Ergebnis durch die Tatsache, daß von den zahlreichen dargestellten Metallbrechweinsteinen die meisten ½ Mol Kristallwasser enthalten, und daß ferner bei den teilweise sehr merkwürdigen

Doppelsalzen, die der Kaliumbrechweinstein mit Metallnitraten und anderen Salzen bildet, wie z. B.

$$2\ K\,.\,[(SbO)\ C_4H_4O_6] + Cu\ NO_3\,.\,H_2O$$

und vielen anderen, auf 1 Molekül des Metallsalze$_3$ mindestens 2 Mol des Brechweinsteins entfallen. Dieses spricht mit großer Wahrscheinlichkeit für eine dimere Formel des Brechweinstein-Moleküls.

Angesichts der in den folgenden Abschnitten erzielten Ergebnisse, bei denen zahlreiche innerkomplexe Salze des dreiwertigen Antimons erhalten wurden, deren Zusammensetzung dem Brechweinstein sehr ähnlich ist, so vor allem die im nächsten Abschnitt geschilderten Antimon-Glykolate, erscheint dieses Ergebnis sehr merkwürdig. Es ist vielleicht durch sterische Verhältnisse zu erklären, indem 1 Tartratradikal 1 zentrales Antimonatom nicht gleichmäßig umgeben kann, während 2 Glykolatradikale dazu befähigt sind. Es wären hier ähnliche Voraussetzungen zu machen, wie z. B. bei den Spannungsverhältnissen im Benzolmolekül.

Im allgemeinen bilden Oxypolycarbonsäuren, die wenigstens eine Hydroxylgruppe in benachbarter Stellung zur Carboxylgruppe enthalten, oder bei aromatischen Verbindungen o-Oxysäuren leicht innerkomplexe Verbindungen. Bekannt sind außer den soeben behandelten Antimontartraten schon Antimonzitrate, die Henderson[1] und Prentice eingehend untersucht haben, und von denen sie ein Natrium-, Kalium- und Ammonium-Salz in gut kristallisierter Form darstellen konnten.

Es wurde hier zunächst untersucht, ob auch die Aepfelsäure zur Bildung innerkomplexer Antimonverbindungen neigt, doch zeigte es sich, daß weder die Säure selbst, noch die Lösungen ihrer Salze mit Antimontrioxyd reagieren.

b) Antimon-Glykolate.

Ueber die Reaktionsfähigkeit der einfachsten Oxymonocarbonsäure, der Glykolsäure, gegen dreiwertiges Antimon liegen bisher Angaben in der wissenschaftlichen Literatur nicht vor. Während sich nun weder Sb_2O_3, noch frisch aus Antimontrichloridlösung mit Natriumcarbonat gefälltes Antimonhydro-

9. Henderson u. Prentice: Soc. 67. 1031.

xyd $Sb(OH)_3$ in siedender, wässeriger Lösung von Glykolsäure lösen, tritt bei Anwendung von Lösungen molekularer Mengen von Alkaliglykolaten und Glykolsäure eine starke Reaktion ein, und es bilden sich wohlcharakterisierte Komplexsalze.

1. Kalium-Antimon-Glykolat.

¼ Mol Glykolsäure wurde in wässeriger Lösung mit reinstem Aetzkali neutralisiert und hierauf noch einmal ¼ Mol Glykolsäure zugegeben. Zu diesem Kaliumglykolat, welches man vielleicht als ein saures auffassen kann, wurde unter ständigem Kochen und Umrühren frisch gefälltes Antimontrioxyd Sb_2O_3 gegeben, solange noch Lösung desselben erfolgte. Aus der, vom ungelösten Antimontrioxyd abfiltrierten und stark eingeengten Lösung schieden sich dann nach einigem Stehen weiße, prismatische Kristalle aus. Dieselben erwiesen sich, wie auch einige Antimonbestimmungen zeigten, als nicht ganz einheitlich, da sie einen wechselnden Ueberschuß von Alkaliglykolat enthielten, von dem sie durch Auskochen mit absolutem Alkohol leicht befreit werden konnten. Das lufttrockene Salz wurde analysiert.

Analyse:

Antimon:	angew. Subst.	Jodverbrauch	% Sb
	0,3874 g	0,3197 g	39,59

Antimon: (Bestimmung als Sb_2S_3) [1]

angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
0,369 g	0,2044 g	39,71

Kalium: (Bestimmung im Filtrat als Sulfat):

angew. Subst.	Gewicht des K_2SO_4	% K
0,3690 g	0,1069 g	12,99
0,2460 g	0,0699 g	12,75

---

10. Das Salz wurde in weinsaurer Lösung gelöst, da in Wasser Zersetzung eintrat, darauf salzsauer gemacht und zum Sieden erhitzt. Während des Abkühlens wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch das Antimon als rot-orange gefärbtes Trisulfid ausfiel. Nach dem Filtrieren durch einen porösen Porzellan-Goochtiegel wurde gut mit warmem Wasser, verd. Essigsäure und Alkohol ausgewaschen und dann der Tiegel im Aluminiumblock bei 300° unter Einleiten von Kohlensäure getrocknet. Nach dem Abkühlen im Kohlensäurestrom wurde der Tiegel zur Wägung gebracht.

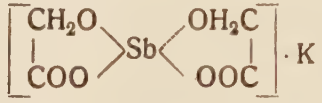
Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,3385 g	0,1966 g	0,0476 g	15,84	1,57
0,2705 g	0,1585 g	0,0394 g	15,98	1,63

Aus der Analyse ergibt sich folgende Zusammensetzung:

$$K\,[Sb(CH_2O \cdot COO)_2]$$

oder:



Gesamtwerte:

	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	39,42 %	39,71 %	39,59 %
K:	12,62 %	12,75 %	12,99 %
C:	15,54 %	15,84 %	15,98 %
H:	1,30 %	1,57 %	1,63 %

Eigenschaften: weißes, körniges Salz,
Kristallform: Prismen,
durch Wasser unter Hydrolyse zersetzt,
unlöslich in Alkohol,
Molekulargewicht: 308,9.

Nach der gleichen Darstellungsmethode wurde ein Natrium-, Ammonium- und Pyridinium-Salz erhalten. Dieselben haben, wie die im folgenden angeführten Analysen beweisen, alle die entsprechende Zusammensetzung, nur kristallisiert das Ammonium- und Pyridinium-Salz nicht wie das Kalium- und Natrium-Salz wasserfrei, sondern das Ammonium-Salz mit 1 Mol Wasser und das Pyridinium-Salz mit ½ Mol Wasser.

2. Natrium-Antimon-Glykolat.

Analyse:

Antimon:	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,4268 g	0,2483 g	41,71
	0,3580 g	0,2064 g	41,33
Natrium:	angew. Subst.	Gewicht des Na_2SO_4	% Na
	0,4268 g	0,1090 g	8,26
	0,3580 g	0,0902 g	8,16

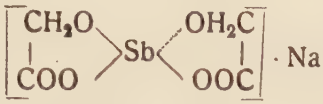
Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,2420 g	0,1508 g	0,0344 g	16,9	1,59
0,2038 g	0,1248 g	0,0260 g	16,7	1,43

Aus der Analyse berechnet sich die Formel:

$$Na\ [Sb\ (CH_2O\ .\ C\ OO)_2]$$

oder



Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	41,4 %	41,33 %	41,71 %
Na:	7,85 %	8,16 %	8,26 %
C:	16,4 %	16,70 %	16,90 %
H:	1,36 %	1,43 %	1,59 %

Eigenschaften: weißes Salz,
unlöslich in Wasser (Hydrolyse),
unlöslich in Alkohol und Aether,
leicht löslich in Salzsäure,
Molekular-Gewicht: 292,8.

3. Ammonium-Antimon-Glykolat.

Analyse:

Antimon: (Titration)

angew. Subst.	Jodverbrauch	% Sb
0,4036 g	0,3370 g	40,06
0,3125 g	0,2602 g	39,95

Ammoniak: (Destillation)

angew. Subst.	Verbrauch an ccm 1/10 n H_2SO_4	% NH_4
0,7083 g	24,67 ccm	6,27
0,4783 g	16,24 ccm	6,11

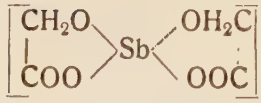
Kohlenstoff: (nach Messinger)

angew. Subst.	Gewicht an CO_2	% C
0,3225 g	0,1773 g	15,00
0,5327 g	0,3094 g	15,84

Nach der Analyse ist das Ammonium-Salz analog dem Kalium- und Natrium-Salz zusammengesetzt, enthält jedoch 1 Mol Kristallwasser:

$$NH_4 \cdot [Sb(CH_2O \cdot COO)_2] + 1\,H_2O$$

oder



$\cdot NH_4 + 1\,H_2O$

Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	39,80 %	39,95 %	40,06 %
NH_4:	5,90 %	6,11 %	6,27 %
C:	15,60 %	15,00 %	15,84 %

Eigenschaften: weißes Salz,
unlöslich in Wasser (Hydrolyse),
unlöslich in Alkohol und Aether,
leicht löslich in verd. Salzsäure,
Molekular-Gewicht: 305,8.

4. Pyridinium-Antimon-Glykolat.

Analyse:

Antimon: (Titration)

angew. Subst.	Jodverbrauch	% Sb
0,4964 g	0,3465 g	33,49
0,3713 g	0,2610 g	33,73

Stickstoff: (Best. im Verbr.-Rohr mit Azotometer)

angew. Subst.	Vol. ccm	Druck	Temperatur	% N
0,3528 g	13,05 ccm	756 mm	21°	4,27
0,2570 g	9,05 ccm	759 mm	20°	4,09

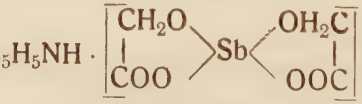
Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,5486 g	0,6228 g	0,1536 g	30,96	3,13
0,3914 g	0,4458 g	0,1080 g	31,06	3,08

Aus den gefundenen Werten ergibt sich für das Pyridinium-Salz folgende Formel:

$$C_5H_5 \cdot NH \cdot [Sb(CH_2O \cdot COO)_2] + {}^1/_2H_2O$$

oder



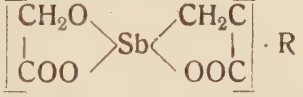
$+ {}^1/_2H_2O$

Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	33,8 %	33,73 %	33,49 %
N:	3,91 %	4,09 %	4,27 %
C:	30,10 %	30,96 %	31,06 %
H:	3,07 %	3,08 %	3,13 %

Eigenschaften: weißes Salz,
Kristallform: große, längliche Plättchen,
unlöslich in Wasser (Hydrolyse)
leicht löslich in verd. Salzsäure,
leicht löslich in heißem Methylalkohol,
Molekular-Gewicht: 358,8.

Bei Versuchen, die den beschriebenen Alkalisalzen entsprechenden Erdalkalisalze entweder durch Umsetzung der Alkalisalze mit Erdalkalichloriden oder durch Absättigung von Lösungen molekularer Mengen von Erdalkaliglykolaten und freier Glykolsäure mit Sb_2O_3 oder frisch gefälltem $Sb(OH)_3$ darzustellen, wurden nur syrupöse, nicht kristallisierende Laugen erhalten. Mittels Alkohol wurden aus diesen amorphe Fällungen abgeschieden, deren Untersuchung sich erübrigte.

Die hier beschriebenen Salze sind nach ihrer Zusammensetzung ohne Zweifel innerkomplexe Salze des dreiwertigen Antimons Sb^{III}. Die Zusammensetzung des wasserfreien Natrium- und Kalium-Salzes läßt keine andere Strukturformel zu, als:



Sie unterscheiden sich dadurch von den Antimontartraten, was um so bemerkenswerter ist, als 2 Mol Glykolsäure in der Zusammensetzung sehr annähernd gleich 1 Mol Weinsäure sind, und dadurch die Annahme, daß sterische Verhältnisse die Struktur der Tartrate beeinflussen, weiterhin bestärkt wird.

Das Antimondiglykolat-Anion ist viel schwächer komplex, als das Antimontartrat-Anion. Dies ergibt sich aus seinem Verhalten gegen Wasser, der leichten Hydrolysierbarkeit und der Unmöglichkeit der Bildung anderer, als der Alkalisalze durch doppelte Umsetzung. Ferner spricht dafür die Unlöslichkeit von Sb_2O_3 in freier Glykolsäure zum Unterschiede von seiner Löslichkeit in Weinsäure. In ihren Eigenschaften schließen sich die Antimonglykolate dagegen denen des Bors, die A. Rosenheim[10] und H. Vermehren eingehend untersucht haben, sowie denen des Berylliums, welche A. Rosenheim[11] und

11. Rosenheim u. Vermehren: B. 57, S. 1341.
12. Rosenheim u. Lehmann: A. 440, S. 153.

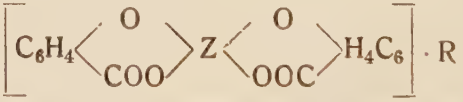
F. Lehmann darstellten, an, als weiteren Beweis der Innerkomplexsalzbildung der Glykolsäure.

Milchsäure.

Ein der Glykolsäure ganz ähnliches Verhalten zeigt die Milchsäure. Auch sie löst direkt kein Antimontrioxyd, wohl aber bei Gegenwart von Alkali oder Erdalkali. Aus diesen Lösungen kristallisieren zwar keine wohlcharakterisierten Salze in festem Zustande aus, da die Laktate allzuleicht löslich sind, doch enthalten dieselben, worauf alle Reaktionen hinweisen, innerkomplexe Salze einer den obigen Glykolaten analogen Struktur. Diese Alkali- und Erdalkali-Antimon-Laktate werden für technische Zwecke, vor allem als Farbbeizen schon seit längerer Zeit verwandt, und ihre Darstellungsweisen sind durch mehrere Patente[13] geschützt.

Salicylsäure.

Zum Unterschied von diesen α-Oxycarbonsäuren der aliphatischen Reihe bildet die Salicylsäure mit dem dreiwertigen Antimon Sb(III) keine innerkomplexen Salze. Während, wie schon im theoretischen Teil erwähnt, sich eine ganze Reihe von Salzen einer Bor- und einer Beryllium-Salicylsäure darstellen lassen, die eindeutig als innere Komplexsalze anzusprechen sind und die allgemeine Formel



besitzen, geht Sb_2O_3, sowie selbst frisch gefälltes $Sb(OH)_3$ weder in siedender wäßriger Salicylsäure-Lösung, noch in molekularen Mischungen von Salicylsäure und Alkali-Salicylat in Lösung.

c) Einwirkung von Polyphenolen auf Antimontrioxyd.

Wie bei den Oxypoly- und Oxymono-Carbonsäuren es zur Innerkomplexsalzbildung Voraussetzung war, daß mindestens eine Hydroxylgruppe in benachbarter Stellung zur Carboxylgruppe sich befand, so ist auch bei den Polyphenolen die unbedingte Grundlage zur Bildung innerkomplexer Verbindungen

---

13. D.R.P. Nr. 98 939 (1898). D.R.P. Nr. 136 135 (1902). D.R.P. Nr. 184 202 (1907).

in der ortho-Stellung der Hydroxylgruppen zu suchen. Demgemäß eignen Di-Phenole, wie das Hydrochinon und Resorcin sich nicht, wie auch schon R. F. Weinland[14] zusammen mit K. Binder feststellte zur Innerkomplexsalzbildung, während Brenzkatechin, wie sich schon in zahlreichen Fällen gezeigt hat, sehr stark innerkomplexe Verbindungen bildet. Im folgenden wurden zunächst Antimon-Brenzkatechinate dargestellt, und dann untersucht, inwieweit Substitutionen im Brenzkatechin die Zusammensetzung und Bildung dieser Verbindungen beeinträchtigen.

Die Einwirkung von Sb_2O_3 oder frisch bereitetem $Sb(OH)_3$ auf freie, wässerige, Brenzkatechinlösung zeigt das gleiche, schon bei der Glykolsäure beobachtete, negative Ergebnis. Dagegen tritt eine beträchtliche Lösung von Sb_2O_3 oder $Sb(OH)_3$ ein, läßt man dieselben auf siedende ammoniakalische oder alkalische Brenzkatechinlösungen einwirken.

1. Ammonium-Antimon-Brenzkatechinat.

Reines Brenzkatechin wurde in wenig Wasser gelöst, ammoniakalisch gemacht, und die Lösung zum Sieden erhitzt. Um die ammoniakalische Brenzkatechinlösung vor Luft und unliebsamer Oxydation zu schützen, wurde ein Strom reinen Stickstoffs beständig durch die Flüssigkeit geschickt. Zu dieser Lösung wurde nun in kurzen Abständen frisch gefälltes Antimontrioxyd gegeben, solange als noch Lösung desselben erfolgte. Nach schnellem Filtrieren durch ein Faltenfilter kristallisierten beim Abkühlen in reichlicher Menge glänzende Kriställchen aus, die schwach violett gefärbt waren. Sie wurden abgesaugt und vorsichtig auf Ton getrocknet.

Analyse:

Antimon:	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,3942 g	0,1874 g	34,08
	0,2971 g	0,1397 g	33,71

Ammoniak: (Destillation)

angew. Subst.	Verbrauch an ccm 1/10 n H_2SO_4	% NH_4
0,3246 g	9,8 ccm	5,43
0,3131 g	9,2 ccm	5,28

14. Weinland u. Binder: B. 45, 148, 1113 (1912).

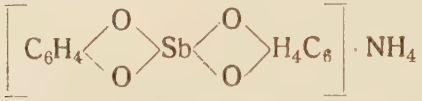
Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,2565 g	0,3787 g	0,0854 g	40,26	3,72
0,2875 g	0,4269 g	0,0938 g	40,50	3,65

Aus diesen Werten ergibt sich die Formel:

$$NH_4 \cdot [Sb(C_6H_4O_2)_2]$$

oder



Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	34,2 %	34,08 %	33,71 %
NH_4:	5,05 %	5,28 %	5,43 %
C:	40,4 %	40,50 %	40,26 %
H:	3,40 %	3,65 %	3,72 %

Eigenschaften: glänzende, schwach violett gefärbte Plättchen,
leicht löslich in Wasser,
leicht löslich in verd. Salzsäure,
schwer löslich in Alkohol,
Molekular-Gewicht: 355,8.

Nach der Methode, die zur Darstellung des Ammoniums-Antimons-Brenzkatechinats führte, sind in analoger Weise noch ein Kalium- und ein Pyridinium-Salz erhalten worden.

2. Kalium-Antimon-Brenzkatechinat.

Analyse:

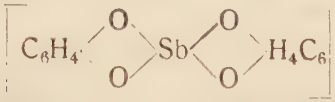
Antimon:	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,3964 g	0,1663 g	30,07
	0,3882 g	0,1623 g	29,97
Kalium:	angew. Subst.	Gewicht des K_2SO_4	% K
	0,3964 g	0,0892 g	10,10
	0,3882 g	0,0873 g	10,09

Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,2920 g	0,3816 g	0,0758 g	35,64	2,90
0,2124 g	0,2757 g	0,0608 g	35,40	3,20

Die Analyse ergibt für das Kalium-Antimon-Brenzkatechinat folgende Formel:

$$K \cdot [Sb(C_6H_4O_2)_2] + 1^1/_2 H_2O$$



$$\cdot K + 1^1/_2 H_2O$$

Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	30,19 %	30,07 %	29,97 %
K:	9,70 %	10,09 %	10,10 %
C:	35,64 %	35,64 %	35,40 %
H:	2,72 %	2,90 %	3,20 %

Das Kaliumsalz kristalisiert im Gegensatz zu dem Ammoniumsalz mit 1½ Mol Kristallwasser.

Eigenschaften: gelbliche, nadelförmige Kristalle,
leicht löslich in Wasser,
leicht löslich in verd. Salzsäure,
schwer löslich in Alkohol,
Molekular-Gewicht: 403,9.

3. I. Pyridinium-Antimon-Brenzkatechinat.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Pyridin in reiner Form verwandt.

Analyse:

Antimon:	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,2855 g	0,0936 g	23,51

Stickstoff: (Best. im Verbr.-Rohr mit Azotometer)

angew. Subst.	Vol. ccm	Druck	Temperatur	% N
0,1650 g	3,28 ccm	759 mm	19°	2,32

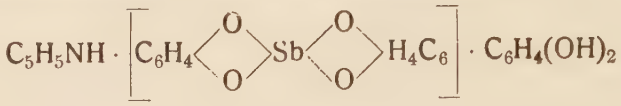
Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,1398 g	0,2684 g	0,0572 g	52,36	4,57

Nach der Analyse liegt hier ein Salz vor, welches noch 1 Molekül Brenzkatechin mehr enthält als die bisher besprochenen und hergestellten Brenzkatechinate. Dieses 3. Molekül Brenzkatechin ist als angelagertes Kristall-Brenzkatechin aufzufassen. In zahlreichen ähnlichen Fällen z. B. bei Wismut-[15] und

15. B. 58, 171, S. 892.

Arsen-Brenzkatechinaten finden sich ebenfalls angelagerte Kristallbrenzkatechine an Stelle des Kristallwassers.



Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:
Sb:	23,20 %	23,51 %
N:	2,66 %	2,32 %
C:	52,50 %	52,36 %
H:	3,42 %	4,57 %

Eigenschaften: gelbe Nädelchen,
leicht löslich in Wasser,
leicht löslich in verd. Salzsäure,
schwer löslich in Alkohol,
Molekular-Gewicht: 527,8.

4. II. Pyridinium-Antimon-Brenzkatechinat.

Um möglichst ein kristall-brenzkatechin-freies Pyridinium-Salz zu erhalten, wurde Ammonium-Antimon-Brenzkatechinat mit Pyridinium-Hydrochlorid in wässeriger Lösung umgesetzt. Aus der eingeengten Lösung fiel ein Pyridiniumsalz in sehr schönen kleinen Oktaedern von weiß-grauer Farbe aus.

Analyse:

Antimon: angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
0,0531 g	0,0216 g	29,16

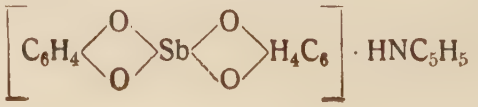
Stickstoff:

angew. Subst.	Vol. ccm	Druck	Temperatur	% N
0,2340 g	7,22 ccm	758 mm	19°	3,59

Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,1970 g	0,3503 g	0,0626 g	48,5	3,55

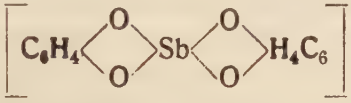
Die aus den Werten sich ergebende reguläre Zusammensetzung ist:



Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:
Sb:	29,25 %	29,16 %
N:	3,35 %	3,59 %
C:	48,80 %	48,50 %
H:	3,35 %	3,55 %

Eigenschaften: weiß-graue Oktaeder,
leicht löslich in verd. Salzsäure,
schwer löslich in Wasser,
schwer löslich in Alkohol,
Molekular-Gewicht: 417,8.

Wie schon oben gesagt worden ist, bildet das Brenzkatechin im allgemeinen besonders stark komplexe Salze. Die Formel



für die dargestellten Salze ergibt sich eindeutig aus allen Analysen. Diese Verbindungen, in denen das Brenzkatechin zweizählig fungiert, sind, im Gegensatz zu den schwach komplexen Antimon-Glykolaten, außerordentlich stark komplexer Natur, denn sie lösen sich alle vollständig klar und ohne Zersetzung in Wasser, sowie in Alkohol und lassen sich aus diesen Lösungsmitteln sehr gut umkristallisieren.

A. Rosenheim,[16] R. F. Weinland und ihre Mitarbeiter haben die Fähigkeit des Brenzkatechins, mit Metall-Hydroxyden bzw. mit Metallsäuren komplexe Anionen zu bilden, schon in einigen anderen Fällen beobachtet, so beim Eisen, Chrom, Aluminium, zweiwertigen Kobalt, Bor, Beryllium, Wismut und Arsen. Die Eigenschaften, sowie die allgemeine Strukturformel sind bei allen diesen Verbindungen die gleichen, wie die, der hier neu hergestellten Antimon-Brenzkatechinate, so daß sich somit auch die Letzteren der Reihe innerkomplexer Brenzkatechinate in vollem Masse anschließen können.

Verhalten von Derivaten des Brenzkatechins gegen Antimontrioxyd.

Zu einem doppelten Zwecke wurde das Verhalten einer Reihe von Derivaten des Brenzkatechins in bezug auf die Bildung

16. A. Rosenheim: B. 57, 1341; B. 58, 892; B. 58, 2000; A. 440, 163.

innerkomplexer Verbindungen des dreiwertigen Antimons untersucht. Einmal sollte festgestellt werden, inwieweit durch Aenderung der Elektroaffinität des Brenzkatechins bei Einführung azidifizierender Gruppen wie der Nitro- oder Sulfo-Gruppe, die Neigung zur Komplexsalzbildung beeinflußt wird, und ferner wurde erstrebt durch Anwendung von substituiertem Brenzkatechin unsymmetrische, ringförmige Gebilde zu erhalten, deren Spaltung in optische Isomere möglich erschien, nach den Erfahrungen, die neuerdings bei der sogenannten Spiran-Isomerie bei innerkomplexen Borsalzen von B ö s e k e n gemacht worden sind.

Zu ersterem Zwecke wurden in ganz entsprechender Weise, wie es bei den Brenzkatechinaten beschrieben worden ist, Lösungen von Sulfo- oder Nitro-Brenzkatechin allein, oder unter Zusatz von Alkali mit Sb_2O_3 abgesättigt, und es ergab sich hierbei, daß eine Lösung nicht eintrat, daß also jedenfalls Innerkomplexe nicht entstanden. Dieses Ergebnis war von vornherein nicht zu erwarten, da parallele Versuche, die gleichzeitig von J. Baruttschisky ausgeführt wurden, zeigten, daß das dreiwertige Wismut mit beiden Komponenten unter Bildung wohlcharakterisierter Verbindungen reagierte. Ebenso wie das dreiwertige Antimon, verhält sich aber auch das dreiwertige Arsen. Diese Tatsache beweist, daß die relative Affinität der beiden komplexbildenden Bestandteile für die entstehenden Verbindungen von ausschlaggebender Bedeutung ist, eine Erfahrung, die in anderen Fällen schon gemacht worden ist, nämlich, daß die angewandten stark sauren Derivate des Brenzkatechins mit dem elektronegativen dreiwertigen Antimon nicht reagieren, während sie mit dem stärker elektropositiven Wismut Verbindungen eingehen.

Es war aber zu erwarten, daß ein nicht saures Brenzkatechin-Derivat mit dem dreiwertigen Antimon Komplexe bilden würde, und dies bestätigte sich bei dem folgenden Versuch.

Aus Methylbrenzkatechin, auch Homobrenzkatechin genannt, wurde mittels Ammoniak und Antimontrioxyd ganz analog der Herstellung des schon beschriebenen Ammonium-Antimon-Brenzkatechinats, ein Salz innerkomplexer Struktur gewonnen.

Analyse:

Antimon:

angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
0,0908 g	0,0393 g	31,03
0,1479 g	0,0638 g	30,92

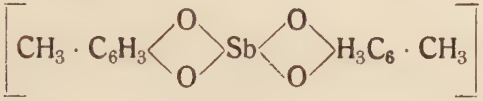
Ammoniak: (Destillation)

angew. Subst.	Verbrauch an ccm 1/10 n H_2SO_4	% NH_4
0,3120 g	7,6 ccm	4,4
0,1812 g	4,86 ccm	4,8

Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,1207 g	0,1912 g	0,0636 g	43,20	5,8
0,1528 g	0,2416 g	0,0763 g	43,12	5,6

Die Analyse erteilt dem Ammonium-Antimon-Homobrenzkatechinat folgende Zusammensetzung:



Gesamtwerte:

	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	31,1 %	31,03 %	30,92 %
NH_4:	4,6 %	4,4 %	4,8 %
C:	42,9 %	43,12 %	43,20 %
H:	4,35 %	5,6 %	5,8 %

Eigenschaften: weiße längliche Plättchen,
leicht löslich in Wasser,
leicht löslich in verd. Salzsäure,
schwer löslich in Alkohol,
Molekular-Gewicht: 390,8.

In dieser innerkomplexen Antimon-Homobrenzkatechin-Verbindung lag ein Salz vor, das nach seiner Struktur in optische Isomere spaltbar sein müßte. Die Konstitution der Verbindung bildet die Grundlage für eine Spiran-Isomerie, und es besteht daher theoretisch die Möglichkeit, mit Hilfe optisch aktiver Basen diese Spaltung durchzuführen. Infolgedessen wurde versucht wässerige Lösungen dieses Ammoniumsalzes mit Alkaloidchloriden, wie Cinchoninium- und Strychniniumchlorid, umzusetzen, doch erwiesen sich die erhaltenen, sofort eintretenden Fällungen, die amorph und gelb gefärbt waren, sowohl in Wasser, als auch in Alkohol und anderen Lösungsmitteln voll-

ständig unlöslich. Dies hatte die Undurchführbarkeit der Spaltung des Ammonium-Antimon-Homobrenzkatechinats in optische Isomere zur Folge.

Als ein Derivat des Brenzkatechins kann auch das Pyrogallol aufgefaßt werden, zumal erfahrungsgemäß die dritte in ihm enthaltene Hydroxylgruppe nicht in allen Fällen unter Komplexbildung reagiert. Es liegt also die Möglichkeit vor, in den Pyrogallol-Derivaten auch unsymmetrische Spiranringe anzunehmen, die eine Spaltung ermöglichen könnten. Tatsächlich reagiert Pyrogallol, worauf weiter unten zurückgekommen wird, mit dem dreiwertigen Antimon. Auch alkalische Pyrogallol-Lösungen lösen dreiwertiges Antimon in großen Mengen auf. Aus den erhaltenen, durch Oxydation des Pyrogallols schwarz gefärbten Lösungen konnten jedoch charakterisierte Salze nicht isoliert werden, da breiige nicht trennbare Gemische entstanden.

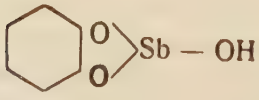
Verhalten von Polyphenolen und Oxysäuren auf dreiwertiges Antimon in sauren Lösungen.

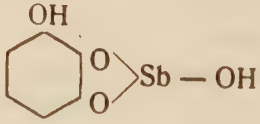
Während, wie oben nachgewiesen, die Polyphenole mit dem dreiwertigen Antimon in alkolischer Lösung innerkomplexe Anionen bilden, entstehen in saurer Lösung, wie Feigl[17] in seiner Veröffentlichung

„Spezialreagenz und neue Bestimmungsmethoden von Antimon"

vor kurzem gezeigt hat, sowohl mit Brenzkatechin als auch mit Pyrogallol, gut kristallisierte, basische Salze, von denen vor allem die Pyrogallolverbindung so außerordentlich unlöslich ist, daß man in ihr ein ausgezeichnetes Mittel für die quantitative Bestimmung des Antimons besitzt.

Setzt man nämlich zu weinsaurer Lösung von Antimontrichlorid überschüssiges Brenzkatechin bzw. Pyrogallol, so entstehen sofort die schön kristallisierten Salze:



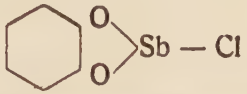


Etwas anders verläuft die Reaktion in alkoholischer Lösung

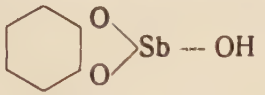
17. Feigl: Z. anal. Chem. 64, 47 (1924).

von Antimontrichlorid, die der Hydrolyse nicht so leicht unterworfen ist .

Kocht man eine alkoholische Lösung von 1 Mol Antimontrichlorid und 1 Mol Brenzkatechin, so kristallisiert nach dem Erkalten ein reines weißes Salz aus, dessen Analyse zu folgender Formel



führt, und somit das Chlorsubstitutionsprodukt der schon erwähnten Feiglschen Antimon-Brenzkatechin-Verbindung



darstellt.

Analyse:

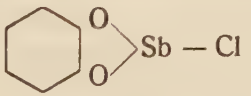
Antimon:	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,1954 g	0,1255 g	46,04
	0,1989 g	0,1268 g	45,70

Chlor:[18]	angew. Subst.	Gewicht des Ag Cl	% Cl
	0,1751 g	0,1038 g	14,66
	0,1954 g	0,1167 g	14,77

Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,1981 g	0,2012 g	0,0341 g	27,7	1,92
0,1438 g	0,1450 g	0,0235 g	27,5	1,82

Die Analyse gibt für die Antimon-Chlor-Brenzkatechin-Verbindung folgende schon erwähnte Zusammensetzung an:



18. Zur Chlorbestimmung dieser Verbindung wurde folgendes Verfahren angewandt: Die Substanz wurde mit NaOH in wenig Wasser ausgekocht, darauf mit H_2O verdünt, mit HNO_3 angesäuert und das Chlor mit $AgNO_3$ gefällt. Das Chlorsilber wurde auf einem Filter gesammelt, durch Ammoniak wieder gelöst, mit H_2O verdünnt und endlich durch Ansäuern mit HNO_3 gefällt. Nach dem Filtrieren durch einen Porzellan-Goochtiegel wurde das Chlorsilber im Trockenschrank bei 108° getrocknet und zur Wägung gebracht.

Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	45,85 %	46,04 %	45,70 %
Cl:	13,40 %	14,66 %	14,77 %
C:	27,20 %	27,50 %	27,70 %
H:	1,51 %	1,82 %	1,92 %

Eigenschaften: kleine viereckige Plättchen,
leicht löslich in verd. Salzsäure,
unlöslich in Wasser,
Molekular-Gewicht: 265,3.

Dieses Ergebnis ermutigte dazu ebenfalls die Einwirkung von Glykolsäure und Salicylsäure auf alkoholische Lösung von Antimontrichlorid zu untersuchen. Auch fielen bei entsprechender Behandlung schön kristalisierte Bodenkörper aus, deren Analyse jedoch zeigte, daß hier einfaches Oxychlorid

$$\begin{matrix} = O \\ Sb - Cl \end{matrix}$$

entstanden war, also auch in alkoholischer Lösung eine hydrolytische Zersetzung eingetreten ist.

Analyse:

Antimon:	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,0985 g	0,0943 g	68,63
Chlor:	angew. Subst.	Gewicht des Ag Cl	% Cl
	0,1070 g	0,0895 g	20,69

Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:
Sb:	70,3 %	68,63 %
Cl:	20,5 %	20,69 %

Wie aus den gefundenen und berechneten Werten ersichtlich, handelte es sich hier in der Tat nur um ein Antimon-Oxychlorid, welches durch geringe Spuren von Kohlenstoff und Wasserstoff verunreinigt war.

II. Innerkomplexe Verbindungen des fünfwertigen Antimons.

Die im ersten Teile dieser Arbeit geschilderten Ergebnisse haben die allgemeine Erfahrung bestätigt, daß in den meisten Verbindungen die Koordinationszahl des dreiwertigen Antimons 4 ist. Von diesem Befunde gibt es auch Ausnahmen, denn es sind komplexe Oxalate des dreiwertigen Antimons bekannt, die die Formel

$$R_3\,[Sb^{(III)}\ (C_2O_4)_3] + X\,H_2O$$

besitzen, somit den komplexen Fe(III)- und Cr(III)-Oxalaten entsprechen und demnach ebenfalls die Koordinationszahl 6 haben.

Das vierwertige Antimon, von dem nur komplexe Doppelchloride der Zusammensetzung

$$R_2\,[Sb^{(IV)}Cl_6]$$

bekannt sind, hat unzweifelhaft die Koordinationszahl 6, und dasselbe gilt für das fünfwertige Antimon, von dem gleichfalls eine Reihe von Doppelchloriden der Zusammensetzung

$$R\,[Sb^{(V)}Cl_6]$$

bestehen.

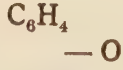
Nun fragt es sich, ob vom fünfwertigen Antimon Sb(V) auch innerkomplexe Salze existieren und tatsächlich sind eine Reihe von Verbindungen schon länger bekannt, die bisher nicht als innerkomplexe Salze aufgefaßt worden sind, aber nach unserer heutigen Auffassung unzweifelhaft dazu gehören.

Wie die Chloride des Eisens, Aluminiums und speziell des Phosphors[1] die schon seit langem bekannten Additionsverbindungen mit sauerstoffhaltigen organischen Körpern bilden, so geht auch das Antimonpentachlorid eine ganze Reihe derartiger Verbindungen ein. Diese sogenannten Additions- oder auch Molekular-Verbindungen des Antimonpentachlorids sind in großer Zahl von A. Rosenheim[2] und seinen Mitarbeitern hergestellt und untersucht worden. Von den organischen sauerstoffhaltigen Körpern zeigten sich besonders die Oxysäuren geeignet wegen der großen Reaktionsfähigkeit ihrer Hydroxylgruppen; aber auch Alkohole, Aldehyde, Aether, Ketone und andere mehr bilden derartige Molekularverbindungen.

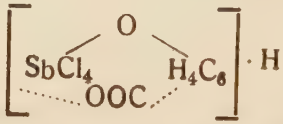
Läßt man auf diese primär entstehenden Molekular-Verbin-

1. A. 228. 308, 239. 301/315, 279. 45.
2. Rosenheim: B. 24. 3378, 35. 1115, 36. 1833, 37. 3662.

dungen höhere Temperaturen einwirken, so entweicht Chlorwasserstoffsäure, und es entstehen Verbindungen atomistischer Natur. A. Rosenheim[3] und Loewenstamm haben derartige Versuche mit dem Antimonpentachlorid bei der Weinsäure und der Salicylsäure ausgeführt. Besonders bei letzterer entstand unter anderen eine gut kristallisierte Verbindung, die sie als Tetrachlor-Antimon-Salicylsäure bezeichneten und der sie die Formel gaben:



Wie schon erwähnt, kann man diese Säure nach den Erfahrungen über die inneren Komplexsalze des dreiwertigen Antimons als innerkomplexe Säure des fünfwertigen Antimons auffassen. Das fünfwertige Antimon hat die Koordinationszahl 6 und so ergibt sich für die Tetrachlor-Antimon-Salicylsäure die Struktur:



Aus dieser Auffassung ergibt sich die Zusammensetzung und Stuktur der folgenden Verbindungen.

Einwirkung von Antimonpentachlorid auf 1,3-Diketone.

Acetylaceton.

Rosenheim[4] und Loewenstamm erhielten eine Molekular-Verbindung von Antimonpentachlorid und Acetylaceton, wenn sie die beiden Komponenten in molekularen Mengen unter Eiskühlung in Kohlenstofftetrachlorid vereinigten. Es bilden sich hellgelbe Nadeln, die leicht Salzsäure abgeben und folgende einfache, molekulare Zusammensetzung haben:

$$[CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3 . SbCl_5]$$

Wird dagegen bei erhöhter Temperatur und in Chloroformlösung gearbeitet, so entweicht Chlorwasserstoffsäure, und es entsteht eine atomistische Verbindung.

---

3. Rosenheim u. Loewenstamm: B. 35. 1122.
4. Rosenheim u. Loewenstamm: B. 36. 1837.

1 Mol Antimonpentachlorid und 2 Mol Acetylaceton wurden in Chloroform gelöst und am Rückflußkühler solange zum Sieden erhitzt, als noch Salzsäuredämpfe entwichen. Aus der schön rot gefärbten Lösung kristallisierten beim Erkalten und Verdunsten des Chloroforms herrliche dunkelgelbe Nädelchen aus, die sich sehr gut aus 1 Tl. Benzol und 2 Tl. Ligroïn umkristallisieren ließen.

Analyse:[5]

Antimon:	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,3852 g	0,1860 g	34,61
	0,1606 g	0,0782 g	34,9

Chlor:	angew. Subst.	Gewicht des Ag Cl	% Cl
	0,2281 g	0,3577 g	38,8
	0,1546 g	0,2406 g	38,5

Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,2347 g	0,1394 g	0,0468 g	16,20	2,23
0,1837 g	0,1116 g	0,0358 g	16,57	2,18

Aus diesen Werten berechnet sich die Formel:

$$[(CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_2) . SbCl_4]$$

Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	33,65 %	34,61 %	34,9 %
Cl.	39,00 %	38,8 %	38,5 %
C:	16,50 %	16,57 %	16,2 %
H:	1,93 %	2,18 %	2,23 %

Eigenschaften: dunkelgelbe Nadeln,
luftbeständig,
leicht löslich in Benzol,
leicht löslich in Chloroform,
unlöslich in Wasser,
Schmelzpunkt: 127°,
Molekular-Gewicht: 362,64.

Benzoylaceton.

Ganz analog verläuft die Reaktion zwischen Antimonpentachlorid und Benzoylaceton. Auch hier entsteht in der Kälte

5. Zur Antimon- und Chlorbestimmung wurde die Substanz mit reinem Aetznatron in wenig Wasser ausgekocht, entsprechend mit HCl oder HNO_3 angesäuert und dann das Antimon oder Chlor mit Schwefelwasserstoff bzw. Silbernitrat gefällt.

zuerst die Molekular-Verbindung in gelben luftbeständigen Nadeln, während bei Siedehitze in Chloroform sich in ganz entsprechender Weise aus 1 Mol Antimonpentachlorid und 2 Mol Benzoylaceton unter Entweichen von Chlorwasserstoffsäure die atomistische Verbindung in dunkelgelben Nadeln bildet.

Analyse:

Antimon:	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,2050 g	0,0859 g	30,04
	0,1731 g	0,0724 g	29,98

Chlor:	angew. Subst.	Gewicht des Ag Cl	% Cl
	0,1340 g	0,1831 g	33,80
	0,1760 g	0,2410 g	33,87

Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,2720 g	0,2852 g	0,0656 g	28,6	2,69
0,2187 g	0,2261 g	0,0490 g	28,2	2,50

Die Analyse ergibt die Formel:

$$[(C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CH_2) . SbCl_4]$$

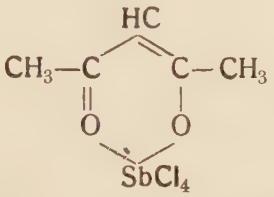
Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	28,75 %	29,98 %	30,04 %
Cl:	33,40 %	33,80 %	33,87 %
C:	28,30 %	28,20 %	28,60 %
H:	2,12 %	2,50 %	2,69 %

Eigenschaften: dunkelgelbe Nadeln,
leicht löslich in Benzol,
leicht löslich in Chloroform,
schwer löslich in siedendem Alkohol,
unlöslich in Wasser,
Schmelzpunkt: 178,5°,
Molekular-Gewicht: 424,64.

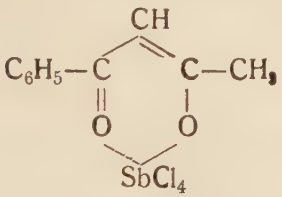
Die 1,3-Diketone können bekanntlich in zwei Formen reagieren, der Keto- und der Enol-Form. Die Letztere beansprucht hier ein besonderes Interesse, denn wie die allgemeine Formel

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=\underset{\underset{H\text{-}O}{|}}{C}-R$$

zeigt, besitzt sie ein Hydroxylwasserstoffatom, welches durch einen einwertigen Rest als Hauptvalenz ersetzt werden kann, und ein Sauerstoffatom, das zur Nebenvalenzbildung neigt. Wird nun der einwertige, in beiden soeben beschriebenen Salzen vorhandene Tetrachlorantimon-Rest unter Berücksichtigung dieser Enol-Form in das Acetylaceton und Benzoylaceton eingefügt, so ergibt sich in Analogie zur schon diskutierten innerkomplexen Tetrachlorantimon-Salicylsäure auch hier die Struktur innerkomplexer Verbindungen, nämlich:



Tetrachlorantimon-Acetylacetonat.



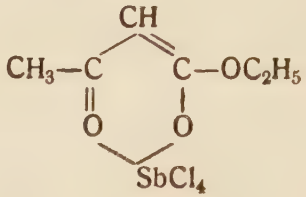
Tetrachlorantimon-Benzoylacetonat.

Während aber die innerkomplexe Tetrachlorantimon-Salicylsäure eine ausgesprochene starke Säure ist, die eine ganze Reihe gutkristallisierter Salze bildet, sind diese Verbindungen völlig neutral. In ihnen ist der saure Salicylato-Rest durch das Diketon ersetzt worden, was zur Folge hat, daß das Tetrachlorantimon-Acetyl- und Benzoyl-Aceton als elektrisch nicht dissoziierte Körper aufzufassen sind und dementsprechend reagieren.

Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Acetessigester.

Ganz ebenso wie die Dikotone reagierte, wie auch zu erwarten war, der Acetessigester mit Antimonpentachlorid, jedoch war das entstandene, aus der roten Lauge nach längerem Stehen auskristallisierende Produkt von dem anhaftenden Syrup kaum zu trennen, so daß auf eine genauere Untersuchung verzichtet

werden mußte. Es dürfte aber wahrscheinlich sein, daß auch diese Acetessigester-Verbindung die analoge Zusammensetzung besitzt:



Polyphenole dagegen reduzieren fünfwertiges Antimon sofort zu dreiwertigem. Wurde eine Lösung von Antimonpentachlorid in absolutem Aether mit 1 Mol Brenzkatechin gekocht, so trat unter völliger Zersetzung Abscheidung von Kohlenstoff ein, und die schwarze Masse enthielt nur noch dreiwertiges Antimon.

Ganz anders verhält sich dagegen das Brenzkatechin gegen die viel beständigere Antimonsäure, die weder in wässeriger, noch in alkoholischer Lösung reduziert wird.

Tribrenzkatechin-Antimonsäure.

Die schon bekannte Tribrenzkatechin-Antimonsäure wurde zuerst von Weinland[6] und Scholder hergestellt. Zu ihrer Darstellung wandten sie folgendes Verfahren an:

Antimonpentachlorid wird unter ständigem Umrühren zu der zehnfachen Menge reinen Wassers gegossen. Die ausfallende Antimonsäure wird abgesaugt und bis zur vollständigen Chlorfreiheit des Waschwassers tüchtig nachgewaschen. Diese frisch gefällte feuchte Antimonsäure wird nun, entsprechend ihrem Antimongehalt, mit 3 Mol Brenzkatechin ohne Wasserzugabe tüchtig verrührt und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Allmählich klärt sich das Gemisch und die Lösung nimmt eine schwach gelb-grüne Farbe an. Beim Abkühlen kristallisieren große klare, schwach grünlich gefärbte Tafeln aus, die leicht in Wasser löslich sind, aber schnell an der Luft verwittern.

Zur Kontrolle wurde eine Antimonbestimmung ausgeführt:

Antimon:	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,2094 g	0,0620 g	21,22

6. Weinland u. Scholder: Z. a. Ch. 127. 343.

$$[(C_6H_4O_2)_3Sb] \cdot H + 7H_2O$$

Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:
Sb:	21,20 %	21,22 %

Zur Aufklärung der Konstitution dieser Tribrenzkatechin-Antimonsäure, ist dieselbe vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen.

Ihre Entdecker, Weinland und Scholder, gaben derselben folgende Struktur:

$$\left[\begin{matrix} & \cdot OC_6H_4O \\ O \cdot Sb & \cdot OC_6H_4O \\ & \cdot OC_6H_4O \end{matrix}\right] \cdot H_3 + 6aq.$$

Sie nehmen die Säure, wie die Formel zeigt, als dreibasisch an, trotzdem sie nur einbasische Salze erhalten haben, mit Ausnahme eines Quecksilbersalzes, das nach der Analyse dreibasisch ist.

$$[O \cdot Sb \cdot (OC_6H_4O)_3]_2Hg_3$$

Nach dieser Formel fungiert das Brenzkatechin hier einzählig, das Anion enthält ein $(SbO)^{III}$-Radikal und das Sb(V) hätte die Koordinationszahl 4. In allen bisher bekannten komplexen Verbindungen des fünfwertigen Antimons hat es jedoch die Koordinationszahl 6 wie die komplexen Hexachloro I-[7] oder Hexabromo II-[8] Antimonsäuren beweisen.

I. $[SbCl_6] \cdot H + 4\frac{1}{2}\ H_2O$ II. $[SbBr_6] \cdot H + 3\ H_2O$

Die gleiche Struktur einer dreibasischen Säure mit koordinativ vierwertigem Arsen(V) gibt Weinland[9] und Heinzler auch der ganz analogen Tribrenzkatechin-Arsensäure:

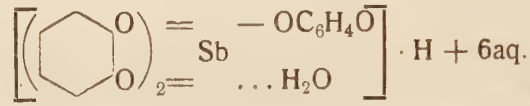
$$\left[\begin{matrix} & \cdot OC_6H_4O \\ O \cdot As & \cdot OC_6H_4O \\ & \cdot OC_6H_4O \end{matrix}\right] \cdot H_3 + 4aq.$$

Nach Weinland und seinen Mitarbeitern hat sich auch H. Reihlen[10] zusammen mit A. Sapper und G. A. Kall mit der Konstitutionsaufklärung dieser Tribrenzkatechin- Antimon- sowie -Arsen-Säure befaßt.

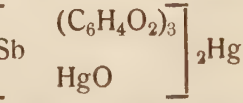
---

7. Weinland u. Schmidt: Z. a. Ch. 44. 37.
8. Weinland u. C. Feige: B. 36. 244.
9. Weinland u. Heinzler: B. 52. 1316, 33. 1358.
10. H. Reihlen: Z. a. Ch. 144. 218.

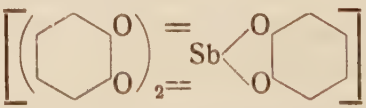
H. Reihlen gibt ohne weiteres dem fünfwertigen Antimon hier die Koordinationszahl 6. Von den drei Brenzkatechin-Molekülen treten nach seiner Ansicht hier zwei zweizählig auf, während das dritte, welches die ionogene Bindung zum Kation bewerkstelligt, nur einzählig reagiert und keine Nebenvalenzbildung zum Zentralatom betätigt. Die sechste Koordinationsstelle besetzt durch Nebenvalenz ein Wassermolekül, das beim Trocknen bei 100° im Vacuum nicht entweicht, sich aber wohl durch Stickstoffbasen ersetzen läßt. Die Säure wird daher, wie es auch ganz der Salzbildung entspricht, einbasisch. Reihlen kommt zu folgender Struktur:



Dem dreibasischen Quecksilbersalz von Weinland schreibt Reihlen die Zusammensetzung eines primären Quecksilber(II)-Salzes der Quecksilber(II)-Oxydotribrenzkatechin- Antimonsäure zu. In diesem Salze ist das durch Nebenvalenz gebundene Wassermolekül durch HgO ersetzt.



Geht man nun von dem Standpunkte aus, daß alle drei in der Säure enthaltenen Brenzkatechin-Radikale zweizählig reagieren, und daß das fünfwertige Antimon, wie in den bisher angeführten und beschriebenen Verbindungen, auch hier die Koordinationszahl 6 besitzt, so kommt man zu einer verhältnismäßig einfachen Auffassung von der Konstitution dieser Tribrenzkatechin-Antimonsäure. Das nun im komplexen Anion überflüssige eine Wassermolekül tritt aus ihm heraus, so daß die Säure, statt mit sechs, mit sieben Molekülen Kristallwasser angenommen werden muß:

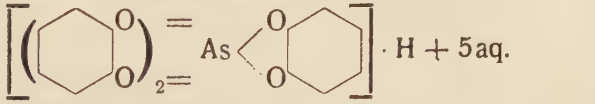


Allerdings ist, wie auch Reihlen bei seinen Untersuchungen gefunden hat, ein Wassermolekül außerordentlich fest gebunden.

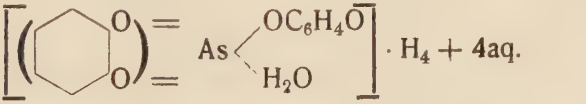
Bei dieser Annahme ergibt sich unschwer eine Analogie zu

den Triäthylendiamin-kobaltiaken bzw. -chromiaken, sowie den Trioxalato-Metallsäuren, und somit die Möglichkeit, entsprechend den Ergebnissen der Arbeiten von A. Werner, die Säure in optische Antipoden zu spalten. Würde dies gelingen, so wäre damit ein Beweis für die obige Formel oder möglicherweise auch für die von Reihlen erbracht, denn nur in diesen beiden Fällen ist nach der Wernerschen Kordinationslehre eine Spaltung in die beiden optischen Isomere von vornherein möglich, und es wäre dann erwiesen, daß in der Tribrenzkatechin-Antimon-Säure ein zentrales Antimonatom mit sechs Koordinationsstellen vorhanden ist, und daß die Formel von Weinland nicht zutrifft.

Diese Annahme erschien um so wahrscheinlicher, als gleichzeitig mit den hier beschriebenen Versuchen W. Plato[11] Untersuchungen an der Tribrenzkatechin-Arsen-Säure vornahm, die bei dieser ganz analog zusammengesetzten Säure, zur Spaltung in zwei optische Isomere führte. Die Ergebnisse dieser Versuche sind unterdessen von A. Rosenheim[11] und W. Plato veröffentlicht worden, und es hat sich daraus, entsprechend den Ausführungen, ergeben, daß für die Tribrenzkatechin-Arsen-Säure mit großer Wahrscheinlichkeit die Knstitution



anzunehmen ist, oder möglicherweise, wenn auch weniger wahrscheinlich, die Formel von H. Reihlen:



Unerwarteterweise führten aber die hier ausgeführten Versuche mit den Tribrenzkatechin-Antimonaten zu keinem positiven Ergebnis, wie im folgenden gezeigt werden wird. Die Spaltungsversuche mit Hilfe von Cinchoninium-, Strychninium- und Chininium-Salzen, die bei der Tribrenzkatechin-Arsen-Säure mühelos gelangen, versagten hier vollständig.

Es mag vorweggenommen werden, daß dieser Mißerfolg hier an zwei Ursachen liegen kann, nämlich einerseits an der außerordentlichen Schwerlöslichkeit der Alkaloid-Salze dieser

11. Rosenheim u. Plato: B. 58. 2000 (1925).

Säure und andererseits an der im Verhältnis zur entsprechenden Tribrenzkatechin-Arsen-Säure besonders leichten Hydrolysierbarkeit des Tribrenzkatechin-Antimonat-Anions. Es existieren nämlich noch eine Dibrenzkatechin-Antimon-Säure und verschiedene Brenzkatechin-Pyroantimon-Säuren, die durch Hydrolyse aus der Tribrenzkatechin- Antimon-Säure entstehen und die natürlich kein optisch spaltbares Ion enthalten. Der erste Grund, die außerordentlich geringe Löslichkeit der Alkalond-Salze könnte es bewirken, daß sofort ein Gemisch der racemischen Säure ausfiel, statt daß die optischen Antipoden infolge verschiedener Löslichkeit zu trennen wären. Im folgenden seien die ausgeführten Versuche ausführlich geschildert.

Cinchoninium-Tribrenzkatechin-Antimonat.

Aus 1 Mol Säure und 1 Mol Cinchonin wurde das Tribrenzkatechin-Antimon- Cinchoniniumsalz aus alkoholischer Lösung gewonnen. Es fällt als sehr schwer löslicher, kristalliner Niederschlag aus, der aus kleinen sechseckigen Plättchen besteht.

Analyse:

Antimon:	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,1900 g	0,0430 g	16,22
	0,1825 g	0,0417 g	16,38

Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,2192 g	0,4630 g	0,1120 g	57,60	5,71
0,1724 g	0,3626 g	0,0781 g	57,36	5,06

Die Analysenwerte ergeben die Formel:

$$C_{19}H_{22}N_2O \,.\, H\,[Sb(C_6H_4O_2)_3] + 1\,H_2O$$

Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	16,1 %	16,22 %	16,38 %
C:	58,5 %	57,60 %	57,36 %
H:	4,9 %	5,06 %	5,71 %

Eigenschaften: kleine sechseckige Plättchen,
unlöslich in Wasser,
schwer löslich in Alkohol,
schwer löslich in Salzsäure,
leicht löslich in Aceton,
Molekular-Gewicht: 758,8.

Um festzustellen, ob dieses Salz ein optisch aktives Anion enthielt, wurde es ebenso wie die hergestellten Strychninium- und Chininium-Salze in einem Landoltschen Polarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfelde untersucht. Sämtliche Beobachtungen der Salze wurden in klarfiltrierter, acetonischer Lösung vorgenommen. Die Länge des, die Lösung enthaltenden, Beobachtungsrohres betrug 1 dcm.

Eine genau einprozentige Lösung des Salzes ergab eine Rechtsdrehung von $\alpha = + 0{,}81^0$, aus der sich die spezifische Drehung zu

$$[\alpha]_D = + 81^0$$

berechnete. Die molekulare Drehung, die sich aus der spezifischen und dem Molekular-Gewicht des zu beobachtenden Salzes nach folgender Formel

$$\frac{\text{spez. Drehung . Molekular-Gewicht}}{100}$$

ergibt, war

$$[M]_D = \frac{+ 81 \cdot 758{,}8}{100}$$

also

$$[M]_D = + 624{,}62^0,$$

welcher Wert fast genau demjenigen der molekularen Drehung des freien Cinchonins

$$[M]_D + 661{,}5^0$$

entsprach.

Der geringe Unterschied zwischen den gefundenen Werten der molekularen Drehung des Cinchoniniumtribrenzkatechin-Antimonats und dem bekannten des freien Cinchonins ist ganz bedeutungslos. Wäre nämlich die zu erwartende Spaltung in eine linksdrehende Tribrenzkatechin-Antimon-Säure eingetreten, so müßte eine starke molekulare Linksdrehung beobchtet werden, wie sie P l a t o für das Cinchoniniumsalz der entsprechenden Tribrenzkatechin-Arsen-Säure zu

$$[M]_D = - 2466{,}5^0$$

gefunden hat.

Von der Erwägung ausgehend, daß möglicherweise bei der Bildung des Cinchoniniumsalzes durch Einwirkung der- wenn auch schwachen Base eine Hydrolyse des Kations eingetreten

sein könnte, wurde mit ähnlichen Mitteln gearbeitet, wie sie Weinland selbst zur Verhinderung dieser Hydrolyse angegeben hat. Es wurde nämlich zu der Lösung der Tribrenzkatechin-Antimon- Säure überschüssiges Brenzkatechin hinzugesetzt, und diese Lösung mit einer Lösung von Cinchoniniumchlorid, die ebenfalls mit Brenzkatechin versetzt war, umgesetzt. Es entstand dasselbe Cinchoniniumsalz wie bei dem vorigen Versuche, dessen Lösung ebenfalls nur die Rechtsdrehung des Cinchonins zeigte.

Endlich wurde ein Ammoniumtribrenzkatechin-Antimonat dargestellt und dessen neutrale Lösung mit Cinchoniniumchlorid umgesetzt. Auch hier enthielt das entstandene Salz kein optisch aktives Anion.

Strychninium- und Chininium-Salze der Tribrenzkatechin-Antimon-Säure.

Die Strychninium- und Chininium-Salze wurden genau wie die Cinchoniniumsalze aus wässeriger oder alkoholischer Lösung als ungemein schwer lösliche Niederschläge, die sich später mikrokristallinisch absetzten, gewonnen. Ihre Zusammensetzungen sind, für das Strychniniumsalz:

$$C_{21}H_{22} \cdot O_2N_2 \cdot H\,[Sb(C_6H_4O_2)_3] + 1\,H_2O$$

und für das Chininiumsalz:

$$C_{20}H_{24} \cdot O_2N_2 \cdot H\,[Sb(C_6H_4O_2)_3] + 1\,H_2O$$

Die optischen Beobachtungen dieser Salze zeigten das gleiche negative Ergebnis, nur war hier, entsprechend der Drehung der Alkaloide, eine Linksdrehung vorhanden. Sie entsprach in jedem Falle der Menge des in dem Salze enthaltenen Alkaloids und verschwand vollständig nach Ausfällung desselben durch Ammoniak.

Cinchoninium-di-tribrenzkatechin-Antimonat.

Neben dieser, soeben beschriebenen, ersten Reihe von Salzen der Tribrenzkatechin-Antimon-Säure, die auf 1 Mol des Alkaloids 1 Mol Säure enthielten, wurde noch eine zweite, bisher noch unbekannte Reihe, bei der die hier verwandten zweibasischen Alkaloide vollständig durch 2 Mol Säure abgesättigt sind, dargestellt. Diese Salze sind ebenfalls sehr schwer in Wasser

und Alkohol löslich und bilden mikrokristallinische Niederschläge von prächtig hellgelber Farbe. In Aceton sind sie leichter löslich; jedoch waren auch sie für die beabsichtigte Spaltung nicht geeignet.

Aus 1 Tl. Cinchonin und 2 Tl. Tribrenzkatechin-Antimon-Säure wurde aus alkoholischer Lösung das Cinchoninium-ditribrenzkatechin-Antimonat folgender Zusammensetzung gewonnen:

$$C_{19}H_{22} \cdot ON_2 \cdot [HSb(C_6H_4O_2)_3]_2 + 1\,H_2O$$

Zur Kontrolle wurde nur eine Antimon-Bestimmung ausgeführt:

Antimon:	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,2739 g	0,0763 g	19,9
	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	20,2 %	19,9 %	

Trotz dieser bisher nicht erklärlichen Mißerfolge dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit eine Analoge zwischen den Tribrenzkatechin-Antimonaten und den Tribrenzkatechin-Arsenaten vorliegen, d. h. es dürfte das fünfwertige Antimon in diesen komplexen Verbindungen die Koordinationszahl 6 besitzen. Bewiesen wird dies durch die folgenden Versuche.

Um zu erproben, inwieweit in den Antimonat-Radikalen Sauerstoff durch komplexbildende Bestandteile zu ersetzen ist, sollten organisch substituierte Antimonsäuren, die Alkyl-Stibinsäuren untersucht werden. Zum Unterschiede von dem fünfwertigen Arsen, von dem eine große Anzahl organischer Derivate in den Alkyl-Arsinsäuren, sowohl aliphatischen, wie der Methyl-Arsinsäure, der Kakodylsäure, als auch sehr vielen aromatischen bekannt sind, sind die meisten Stibinsäuren bisher noch sehr schwer zugänglich oder noch ganz unbekannt. Die einzige, in größerer Menge darstellbare Säure dieser Art ist die Phenyl-Stibinsäure, die nach einem Verfahren von H. Schmidt[12] dargestellt wurde.

Herstellung der Phenyl-Stibinsäure.[13]

28 g Anilin werden in 180 ccm fünffach normaler Salzsäure und 200 ccm Wasser gelöst und diazotiert. Andererseits stellt

12. H. Schmidt: A. 421/422. S. 188.
13. H. Schmidt: A. 421/422. S. 188.

man sich eine Lösung von 48 g Antimonoxyd in 150 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.18 her, und gibt dieselbe unter Kühlung und gleichmässigem Rühren zu der, in einem Glasstutzen von 10 l befindlichen Diazolösung. Darauf werden 650 ccm 20-prozentiger Natronlauge zu dem Inhalt des Glasstutzens ebenfalls unter Rühren hinzugefügt, was eine außerordentliche Schaumentwicklung zur Folge hat. Nach dem Absetzen des Schaumes wird der braune Rückstand abgesaugt, und die im Filtrat gelöste Phenylstibinsäure durch Ansäuern als schwach gefärbter, flockiger Niederschlag ausgefällt, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.

Die Reinigung der Phenylstibinsäure erfolgt über das Doppelsalz des Phenylstibin-tetrachlorids mit Ammoniumchlorid.

Das zerriebene gelblich-braune Rohprodukt wird in 150 ccm Salzsäure von spezifischen Gewicht 1,118 eingetragen, worin es sich beim Stehen oder kurzem Erwärmen auflöst. Nach dem Ausfällen der bräunlichen Beimengen durch vorsichtiges Zugeben von Wasser und Abfiltrieren derselben, setzt man festes Ammoniumchlorid im Ueberschuß hinzu. Unter Umrühren und Hinzugabe von rauchender Salzsäure fällt das Doppelsalz als voluminöser gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen wird, bis alle anorganischen Antimonverbindungen aus ihm entfernt sind. Aus dem Doppelsalz wird die Phenylstibinsäure durch Eintragen desselben in 1 Liter Wasser wiedergewonnen. Sie wird abgesaugt, ausgewaschen, nochmals mit Wasser angerührt, durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge wieder gelöst und endlich als reines Produkt aus dieser Lösung mit Mineralsäure abgeschieden. Die Phenylstibinsäure hat folgende Zusammensetzung:

$$\left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ Sb \\ O_3 \end{matrix}\right] \cdot H_2$$

Herstellung der Brenzkatechin-Phenyl-Stibinsäure.

1 Mol der frisch hergestellten Phenylstibinsäure wurde mit 3 Mol Brenzkatechin in wässeriger Lösung längere Zeit gekocht, schnell filtriert, und die Lauge zwecks Kristallisation in einem geeigneten Schälchen stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatten sich herrliche Kristalle gebildet, die aus kleinen, fast farblosen

Plättchen bestanden und sich zu Sternchen zusammengelagert hatten. Wurden diese Kristalle auf Ton getrocknet und zerrieben, so bildeten sie ein schönes, silbergraues Pulver. Aus Alkohol läßt sich die Säure umkristallisieren und scheidet sich dabei in großen quadratischen Tafeln ab.

Analyse:

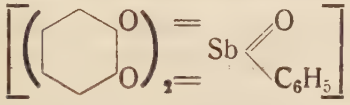
Antimon:[14]

angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
0,2044 g	0,0710 g	24,90
0,2834 g	0,0972 g	24,58

Kohlenstoff und Wasserstoff:

angew. Subst.	Gewicht des CO_2	Gewicht des H_2O	% C	% H
0,1681 g	0,2649 g	0,0736 g	42,97	4,90
0,1900 g	0,2963 g	0,0849 g	42,53	5,00

Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung:



$\cdot H_2 + 4aq.$

Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	24,2 %	24,58 %	24,90 %
C:	42,8 %	42,97 %	42,53 %
H:	4,56 %	4,90 %	5,00 %

Eigenschaften: farblose Plättchen,
schwer löslich in Wasser,
leichter löslich in Alkohol und Aether mit schwach grüner Farbe,
unlöslich in Benzol,
Molekular-Gewicht: 504,8.

Die Zusammensetzung der erhaltenen zweibasischen Säure zeigt, daß das fünfwertige Antimon in ihr die Koordinationszahl 6 hat und spricht ferner dafür, daß das Brenzkatechin koordinativ zweizählig wirkt. Im komplexen Anion besetzt die festgebundene C_6H_5 - Gruppe eine Koordinationsstelle, die beiden Brenzkatechin-Moleküle 4, und die sechste Koordinationsstelle

14. Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz im Quarzkolben mit konz. Schwefelsäure und Kaliumnitrat aufgeschlossen, verdünnt, neutralisiert, salzsauer gemacht und erst dann nach dem Ausfällen des Antimons mit Schwefelwasserstoff der Niederschlag wie üblich behandelt.

ist durch ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom ersetzt. Daß trotzdem die Anwendung eines Ueberschusses von Brenzkatechin kein drittes Brenzkatechin-Molekül komplex gebunden wird, spricht unzweifelhaft dafür, daß Brenzkatechin stets zweizählig fungiert und erscheint als Beweis für die einfache Formel der Tribrenzkatechin-Antimonsäure und spricht gegen die oben zitierte Formel von Reihlen.

Die hier erhaltene Brenzkatechin-Phenylstibinsäure ist außerordentlich leicht zersetzlich und gibt infolgedessen bei Neutralisation mit anorganischen Basen nicht kristallisierte, offenbar zersetzte syrupöse Massen. Schwache organische Basen wirken dagegen leichter unter Bildung von Salzen, wie das im folgenden beschriebene Pyridiniumsalz beweist.

Pyridiniumsalz der Brenzkatechin-Phenylstibinsäure.

Zu 1 Mol Säure wurden 2 Mol Pyridin in wässeriger Lösung hinzugefügt, die Lösung auf dem Wasserbade etwas erwärmt und eingeengt. Aus der klaren Lösung schieden sich nach einiger Zeit winzige Kristalle ab, die Plättchenform besaßen und rein gelb gefärbt waren. Dieselben ließen sich gut auf Ton trocknen.

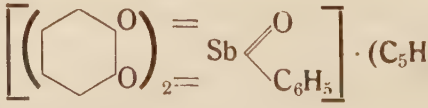
Analyse:

Antimon:[15]	angew. Subst.	Gewicht des Sb_2S_3	% Sb
	0,1642 g	0,0479 g	20,91
	0,1345 g	0,0391 g	20,84
Kohlenstoff:[16]	angew. Subst.	Gewicht des CO_2	% C
	0,1210 g	0,2516 g	56,71
	0,1635 g	0,3412 g	56,92

Stickstoff:

angew. Subst.	Vol. ccm	Druck	Temperatur	% N
0,1026 g	3,82 ccm	756 mm	18°	4,35
0,1478 g	5,80 ccm	756 mm	19°	4,56

Das Pyridiniumsalz der Brenzkatechin-Phenylstibinsäure hat nach der Analyse folgende Formel:



15. Wie bei der Brenzkatechin-Phenylstibinsäure.
16. Nach Messinger.

Gesamtwerte:	Berechnet:	Gefunden:	
Sb:	20,6 %	20,84 %	20,91 %
C:	56,9 %	56,92 %	56,71 %
N:	4,73 %	4,56 %	4,35 %

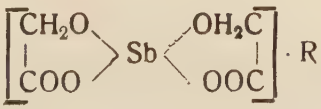
Eigenschaften: winzige Plättchen von gelber Farbe,
leicht löslich in Wasser,
leicht löslich in verd. Salzsäure,
leicht löslich in Alkohol,
Molekular-Gewicht: 590,8.

Zusammenfassung.

Es war das Ziel der vorstehenden Untersuchungen experimentell die Fähigkeit des dreiwertigen- und fünfwertigen Antimons zur Bildung innerkomplexer Salze zu ermitteln und nach Möglichkeit die Struktur der erhaltenen Verbindungen aufzuklären.

I. Es zeigte sich, daß, nach den Erfahrungen bei anderen Metallen, wie Al, Fe(III), Be, B, das dreiwertige Antimon innerkomplexe Salze hauptsächlich mit Oxycarbonsäuren und Polyphenolen bildet, daß aber die Neigung zur Bildung dieser Verbindungen bei dem amphoteren Charakter dieses Metalls auch von der Affinität des organischen Bestandteiles abhängig ist und daß daher Reaktionen mit sehr starken Säuren oder stark sauren Polyphenolen nicht eintreten. Es erwies sich weiterhin, daß das dreiwertige Antimon in allen erhaltenen Verbindungen die Koordinationszahl 4 zeigt, die den Erfahrungen bei anderen komplexen Antimon-Verbindungen, wie den Doppelhalogeniden, entspricht.

1. Es wurde eine Anzahl bisher unbekannter Antimon-Glykolate dargestellt, deren Zusammensetzung die allgemeine Formel

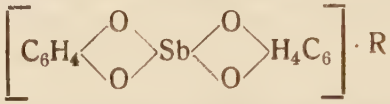


zugrunde liegt. Erhalten und beschrieben wurden ein Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Pyridinium-Salz.

Diesen Verbindungen entsprechen in ihrer Konstitution offenbar auch die technisch schon dargestellten Antimon-Laktate, die jedoch in reinem Zustande schwer zu isolieren sind.

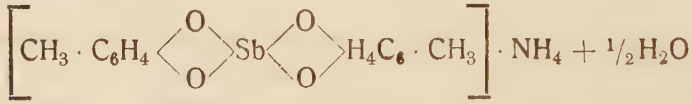
Salicylsäure, die sonst zur Bildung innerkomplexer Verbindungen mit weniger elektro-negativen Elementen neigt, erwies sich hier als nicht reaktionsfähig.

2. Aus alkalischen Lösungen von Brenzkatechin wurden bei Zusatz von Antimontrioxyd eine Reihe bisher nicht bekannter Antimon-dibrenzkatechinate der allgemeinen Formel



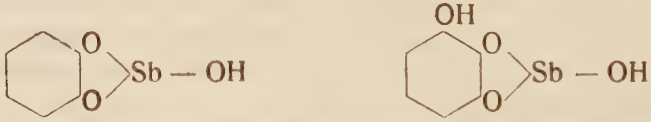
erhalten. Es wurden dargestellt die gut kristallisierten Kalium-, Ammonium- und Pyridinium-Antimondibrenzkatechinate.

Von substituierten Brenzkatechinen gingen die saure Gruppen enthaltenden Derivate keine innere Komplexsalzbildung mit dem dreiwertigen Antimon ein. Es reagierten infolgedessen Nitro- und Sulfo-Brenzkatechin nicht, während mit Homobrenzkatechin eine gut kristallisierte Verbindung erhalten wurde. Isosiert wurde das Ammonium-Antimonhomobrenzkatechinat:

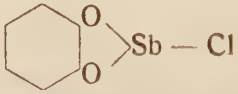


Auch Pyrogallol löst in alkalischer Lösung Antimontrioxyd auf, doch konnten hier kristallisierte Salze nicht erhalten werden.

Bekannt ist, daß in neutralen Lösungen Brenzkatechin und Pyrogallol mit dem dreiwertigen Antimon kristallisierte basische Verbindungen der Zusammensetzung

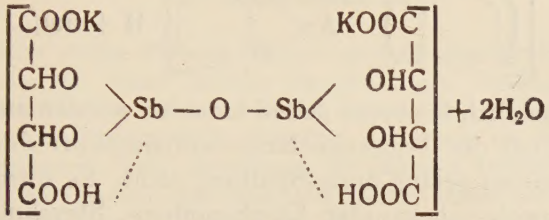


bildet. Bei Einwirkung von Brenzkatechin auf eine alkoholische Lösung von Antimontrichlorid entstand ein entsprechendes Chlorid:



3. Die Erfahrungen die bei diesen Verbindungen gemacht wurden, nämlich, daß das Antimonatom sauerstoff-frei als Zen-

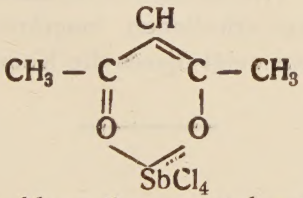
tralatom eines innerkomplexen Anions auftritt, veranlaßten die Nachprüfung der Strukturformel des Brechweinsteins und seiner Metallsalze, für die eine analoge Struktur in Erwägung gezogen wurde. Die ausgeführten Konstitutionswasser-Bestimmungen am Kalium- und Silber-Brechweinstein konnten diese Annahme jedoch nicht bestätigen, sondern führten zu der dimeren, schon von früheren Autoren diskutierten Formel:



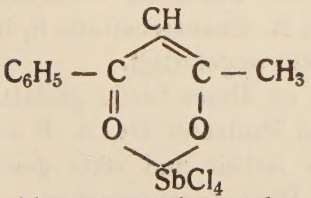
Es ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß die konstitutionelle Verschiedenheit der Brechweinsteinsalze und der Antimon-Glykolate auf sterische Gründe zurückzuführen ist, und daß diese die Weinsäure verhindern ein zentrales Antimonatom gewissermaßen zu umhüllen.

II. Im Anschluß an die Ergebnisse der Untersuchungen der Verbindungen des dreiwertigen Antimons, wurden schon bekannte Chlorsalicylate des fünfwertigen Antimons als innerkomplexe Salze aufgefaßt.

1. In der Folge wurden einige innerkomplexe Verbindungen mit 1,3 - Diketonen dargestellt und analysiert, nämlich das Tetrachlorantimon-acetyl- und benzoyl-acetonat, denen die Konstitutionsformeln



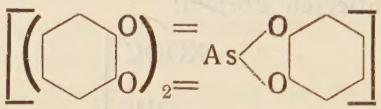
Tetrachlorantimon-acetylacetonat.



Tetrachlorantimon-benzoylacetonat.

erteilt wurden, und die sich als nicht dissoziierende Stoffe erwiesen.

2. Die von Weinland und Scholder schon dargestellte Tribrenzkatechin-antimonsäure ist der Tribrenzkatechin-arsensäure analog zusammengesetzt. Da für die letztere durch die Spaltung in optische Isomere die Strukturformel



als wahrscheinlich bewiesen gelten kann, so wurden analoge Versuche auch mit der Tribrenzkatechin-antimonsäure durchgeführt. Wider Erwarten gelang diese Spaltung nicht. Es wurden hierbei die bisher noch unbekannten Cinchoninium-, Strychninium- und Chininium-tribrenzkatechinantimonate, sowie das Cinchoninium-di-tribrenzkatechinantimonat dargestellt und beschrieben. Eine Erklärung für den Mißerfolg der Spaltungsversuche konnte nicht gefunden werden.

3. Es wurde die Phenylstibinsäure dargestellt und erwiesen, daß dieselbe innerkomplexe Verbindungen mit Brenzkatechin bildet, von denen die freie Säure und ein schön kristallisiertes Pyridiniumsalz analysiert wurden.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen zeigt, daß in der Phenylstibinsäure Sauerstoffatome durch Brenzkatechin-Radikale ersetzbar sind, und daß diese somit bei der Komplexbildung zweizählig reagieren. Hierin wurde eine Stütze für die diskutierte Formel der Tribrenzkatechinantimonsäure erblickt.

4. In sämtlichen erhaltenen innerkomplexen Salzen des fünfwertigen Antimons zeigt dieses die Koordinationszahl 6.

Vorstehende Arbeit wurde im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium, Berlin N, Chausseestraße 8, in der Zeit vom Juni 1924 bis Oktober 1925 angefertigt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Rosenheim, für die Anregung zu dieser Arbeit und stets gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Ich, Walter Julius Wilhelm Bulgrin, Sohn des Hotelbesitzers Hermann Bulgrin und seiner Ehefrau Margarete, geb. Fröhlich, wurde am 27. Mai 1900 zu Stettin geboren. Bis zu meinem 18. Lebensjahre besuchte ich die Bismarck-Oberrealschule dortselbst und wurde im Juni 1918 zum Militär eingezogen. Nach Beendigung des Krieges bestand ich an der gleichen Anstalt im Juni 1919 mein Abiturientenexamen und wurde, nach halbjähriger Tätigkeit als Volontär in einem Werke für Eisenhoch- und Brückenbau, Ostern 1920 an der Universität Greifswald immatrikuliert. Von den 11 Semestern meiner Studienzeit arbeitete ich fünf im Laboratorium der Universität Greifswald bei Herrn Prof. Dr. J. Meisenheimer und Herrn Prof. Dr. R. Pummerer, ein Semester im Laboratorium der Tierärztlichen Hochschule zu Berlin bei Herrn Prof. Dr. Schröter und fünf Semester im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium, Berlin N, bei Herrn Prof. Dr. Rosenheim. Bei dem letzteren bestand ich im März 1923 das erste Chemiker-Verbandsexamen und im Juni 1924 das zweite (Doktorandum).

Ich besuchte die Praktika und Vorlesungen folgender Herren Professoren: A. Rosenheim, J. Meisenheimer, R. Pummerer, Posener, Krüger, Schröter, Blasius, Wehnelt, Bodenstein, Freundlich, Paneth, Maier und Dessoir.